

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ**

**Χρήση εδαφοβελτιωτικών σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη επιβαρυμένα  
με χαλκό**

**Γεωργούλας Νικόλαος**

Μεταπτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του μεταπτυχιακού διπλώματος με ειδίκευση στη «Γεωργική Μηχανική – Διαχείριση Φυσικών Πόρων».

Βόλος 2010

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ  
ΣΠΟΥΔΩΝ**

**Χρήση εδαφοβελτιωτικών σε φυτά που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη επιβαρυμένα  
με χαλκό**

**Γεωργούλας Νικόλαος**

**Εξεταστική επιτροπή**

**Α. Δημήρκου**

Καθηγήτρια

Επιβλέπουσα

**Ν. Δαναλάτος**

Καθηγητής

Μέλος

**Ν. Τσιρόπουλος**

Αναπληρωτής καθηγητής

Μέλος



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ  
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.:	8465/1
Ημερ. Εισ.:	31-05-2010
Δωρεά:	Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός:	Δ
	631.416
	ΓΕΩ

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτριά μου κ. Ανθούλα Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και διευθύντρια του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για την πολύτιμη βοήθεια και αμέριστη συμπαράσταση κατά τη διάρκεια των σπουδών μου. Η συμβολή της υπήρξε καθοριστική καθ' όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας, στη συγγραφή και επιτυχή ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Νικόλαο Δαναλάτο, Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος και μέλος συμβουλευτικής επιτροπής για τις χρήσιμες συμβουλές και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσε για τη διόρθωση της διατριβής μου.

Θερμά θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την κ. Τσακμάκη Φωτεινή και την κ. Γκόλια Ευαγγελία για τις χρήσιμες συμβουλές τους και υποδείξεις αλλά και για το χρόνο που αφιέρωσαν κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της διατριβής μου.

Θεωρώ υποχρέωση μου να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Καραλή Αθανάσιο, γεωργό – κτηνοτρόφο και τον κ. Κωστόπουλο Στέφανο, γεωργό, από τα αγροτεμάχια των οποίων πήραμε το χώμα που χρησιμοποιήσαμε κατά τη διάρκεια της πραγματοποίησης αυτής της εργασίας.

Τέλος, θερμά θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για την συνεχή πνευματική και υλική υποστήριξη που μου προσέφεραν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ρύπανση του περιβάλλοντος αποτελεί ένα από τα σπουδαιότερα ζητήματα που απασχολούν το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση των εδαφών από διάφορους οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους κινδύνους τόσο για το οικοσύστημα όσο και για τη δημόσια υγεία. Τα εδάφη αποτελούν πηγές αλλά και αποθήκες ρυπογόνων στοιχείων. Τα καλλιεργούμενα αλλά και μη καλλιεργούμενα είδη (π.χ. ζιζάνια) εφοδιάζονται με ρυπογόνα στοιχεία μέσω του εδάφους με αποτέλεσμα να τίθεται σε άμεσο κίνδυνο η δημόσια υγεία.

Η ραγδαία ανάπτυξη ορισμένων βιομηχανιών αλλά και η ανεξέλεγκτη χρήση αγροχημικών (λιπάσματα και φυτοπροστατευτικά προϊόντα) η οποία ενδέχεται να επιβαρύνει το περιβάλλον, κρίνει επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης τεχνικών και μεθόδων για την αποκατάσταση των επιβαρυσμένων εδαφών με οργανικούς και ανόργανους ρύπους. Έτσι λοιπόν τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται έρευνα σχετικά με την ανεύρεση τόσο εδαφοβελτιωτικών όσο και φυτικών ειδών ικανών να απομακρύνουν τους ρύπους των εδαφών όπως για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα (Cu, Pb, Mn, Cr, Cd, Hg, As).

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι

1. η μελέτη χρήσης των εδαφοβελτιωτικών γκαιτίτη (G), γκαιτίτη-ζεόλιθου κίτρινου-1 (Z-G-1), γκαιτίτη-ζεόλιθου κόκκινου (Z-G-2), μπεντονίτη (B) και ζεόλιθου (Z) στην αποκατάσταση εδαφών επιβαρυσμένων με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού (Cu) και
2. η μελέτη της συμπεριφοράς των εδαφοβελτιωτικών G, Z-G-1, Z-G-2, B και Z στο φυτό μαρούλι που καλλιεργήθηκε σε εδάφη επιβαρυσμένα με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού (Cu).

Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι εδαφών Clay Loam (CL) με pH=8,0, Sandy Loam (SL) με pH=8,0 και Loam Sand (LS) με pH=8,8.

Η μελέτη 1 πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο. Το πείραμα στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml και σκοπό είχε τη μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από τα εδαφοβελτιωτικά G, Z-G-1, Z-G-2, B και Z σε τρεις τύπους εδαφών CL, SL και LS.

Η ποσότητα του χαλκού που προστέθηκε σε κάθε φιαλίδιο ήταν 6000 μg, η ποσότητα του εδαφοβελτιωτικού ήταν 0,2 g ενώ η ποσότητα του εδάφους 2, 4, 10 και 20 g αντίστοιχα.

Τα φιαλίδια στη συνέχεια αφού ανακινήθηκαν για πέντε ημέρες κατόπιν φυγοκεντρήθηκαν και στο υπερκείμενο τους προσδιορίστηκε με ατομική απορρόφηση η συγκέντρωση του χαλκού. Από τη διαφορά μεταξύ της ποσότητας του χαλκού που προστέθηκε και αυτής που προσδιορίστηκε στο υπερκείμενο υπολογίστηκε η ποσότητα του χαλκού που προσροφήθηκε από το εδαφοβελτιωτικό.

Η μελέτη 2 πραγματοποιήθηκε σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο. Σε κάθε φυτοδοχείο προστέθηκε ένα φυτό μαρουλιού, 1 kg χώμα, 1 g εδαφοβελτιωτικού (G ή Z-G-1 ή Z-G-2)/kg ή 10 g εδαφοβελτιωτικού B ή Z και 30 ή 300 mg Cu.

Στη μελέτη 2 οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν μετά από σαράντα ημέρες από τη μεταφύτευση των φυτών ήταν: το ύψος των φυτών, το χλωρό βάρος των φυτών, το ξηρό βάρος των φυτών, η συγκέντρωση του χαλκού στο φυτό και η συγκέντρωση του διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος.

Από τη μελέτη 1 της προσρόφησης του χαλκού από τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2, ζεόλιθο, γκαιτίτη και μπεντονίτη προκύπτει ότι και στους τρεις τύπους των εδαφών CL, SL και LS η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού αναγόμενη και ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 g σε 4 g, από 4 g σε 10 g και από 10 g σε 20 g. Εξαίρεση παρατηρείται στο έδαφος CL όπου χρησιμοποιήθηκε ως εδαφοβελτιωτικό ο ζεόλιθος, όπου με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης του χαλκού.

Τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1 και Z-G-2 εμφανίζουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού στο έδαφος LS ενώ τα εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθος, γκαιτίτης και μπεντονίτης εμφανίζουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού στο έδαφος SL.

Από τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του χαλκού από τα φυτά της (μελέτη 2) προκύπτουν τα ακόλουθα: η μικρότερη συγκέντρωση χαλκού παρατηρείται στα φυτά του μαρουλιού που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη CL και SL και χρησιμοποιήθηκε ως εδαφοβελτιωτικά τα Z-G-1 και Z-G-2 και στα φυτά του μαρουλιού που καλλιεργήθηκαν σε εδάφη LS και χρησιμοποιήθηκε ως εδαφοβελτιωτικό ο Z.

Από τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του χαλκού από τα εδάφη (μελέτη 2) προκύπτουν τα ακόλουθα: στο έδαφος CL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-1 εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού, στο έδαφος SL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού και στο

έδαφος LS το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος εμφανίζει την καλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

	Σελ.
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....</b>	<b>4</b>
2.1 Ρύπανση του εδάφους.....	4
<b>3. ΧΑΛΚΟΣ.....</b>	<b>5</b>
3.1 Εισαγωγή.....	5
3.2 Πηγές του χαλκού στο έδαφος.....	6
3.3 Χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος.....	7
3.4 Ο χαλκός στη θρέψη των φυτών.....	8
3.5 Συγκεντρώσεις του χαλκού στο έδαφος.....	9
<b>4. ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ.....</b>	<b>11</b>
<b>5. ΖΕΟΛΙΘΟΣ.....</b>	<b>14</b>
5.1 Δομή.....	14
5.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	15
5.3 Χημισμός.....	16
5.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο.....	18
5.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα.....	18
5.6 Χρήσεις ζεόλιθων.....	21
<b>6. ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ.....</b>	<b>27</b>
6.1 Χρήσεις.....	30
<b>7. ΜΑΡΟΥΑΙ.....</b>	<b>34</b>
8.1 Γενικά για το φυτό.....	34
8.2 Ποικιλίες του μαρουλιού.....	35
8.3 Καλλιεργητικές απαιτήσεις.....	35
<b>9. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....</b>	<b>37</b>
10.1 Πείραμα.....	37
10.2 Εργαστήριο.....	38
10.3 Θερμοκήπιο.....	38
10.4 Υλικά προσρόφησης.....	43
10.4.1. Γκαιτίτης.....	43
10.4.1.1. Παρασκευή γκαιτίτη από συστήματα $\text{Fe}^{3+}$ .....	43
10.5 Ζεόλιθος.....	43



10.6 Μπεντονίτης.....	43
10.7 Προετοιμασία του εδάφους.....	44
10.8 Ενσωμάτωση εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος.....	44
10.9 Διάλυμα χαλκού.....	45
10.10 Ενσωμάτωση χαλκού στο έδαφος.....	45
10.11 Μεταφύτευση.....	45
10.12 Μετρήσεις.....	46
10.13 Καθαρισμός των υάλινων σκευών.....	47
10.14 Εκχύλιση – πέψη φυτικών δειγμάτων .....	47
10.15 Συγκέντρωση διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος.....	48
10.16 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος μετά από εκχύλιση με Aqua Regia.....	48
10.17 Μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος Aqua Regia (Βασιλικό ύδωρ).....	49
10.18 Προσδιορισμός του Cu με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης.....	50
10.19 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής απορρόφησης.....	50
10.20 Διαδικασία του πειράματος.....	51
10.20.1 Μελέτη προσρόφησης.....	51
<b>11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>53</b>
11.1 Αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης.....	53
11.2 Προσρόφηση χαλκού.....	53
11.2.1 Προσρόφηση από το Ζεόλιθο-Γκαιτίτη κίτρινο (Z-G-1).....	53
11.2.2 Προσρόφηση από τον μπεντονίτη.....	57
11.2.3 Προσρόφηση από το ζεόλιθο (Z).....	60
11.2.4 Προσρόφηση από το Ζεόλιθο-Γκαιτίτη κόκκινο (Z-G-2).....	63
11.2.5 Προσρόφηση από το γκαιτίτη (G).....	66
11.3 Ύψος φυτών.....	69
11.4 Χλωρό βάρος φυτών.....	70
11.5 Ξηρό βάρος φυτών.....	72
11.6 Συγκέντρωση Cu στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού.....	73
11.6.1 Συγκέντρωση διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος.....	76
11.6.2 Διαγράμματα των προσροφήσεων $\mu\text{g Cu}$ ανά $\text{g}$ ξηρού βάρους του φυτού και $\mu\text{g Cu}$ ανά $\text{g}$ χώματος.....	81
<b>12. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>83</b>

**13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....86**

**14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....96**

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η διαχείριση των φυσικών πόρων αποτελεί σήμερα μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις για το σύγχρονο άνθρωπο. Η ρύπανση του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα η ρύπανση των εδαφών από διάφορους οργανισμούς (π.χ. ζιζανιοκτόνα) και ανόργανους ρύπους (π.χ. βαρέα μέταλλα) εγκυμονεί εκατοντάδες κινδύνους καθώς επηρεάζεται αρνητικά το οικοσύστημα και η δημόσια υγεία.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν έναν από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος γιατί τόσο σε μεταλλική κατάσταση όσο και οι ενώσεις αυτών, δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν αναλλοίωτα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Ειδικότερα από τα εβδομήντα περίπου μέταλλα που χαρακτηρίζονται σαν βαρέα (στοιχεία με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από  $6\text{ g cm}^{-3}$ ), αυξημένο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα είκοσι από αυτά, τα οποία στην πλειοψηφία τους θεωρούνται απαραίτητα θρεπτικά στοιχεία σε μικροποσότητες (ιχνοστοιχεία) για τα φυτά και τα ζώα αλλά μπορούν να καταστούν πολύ επικίνδυνα όταν οι συγκεντρώσεις τους ξεπεράσουν μια ανώτατη τιμή.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα είναι φυσικές (ηφαίστεια, πετρώματα) και ανθρωπογενείς (οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργία π.χ. τα γεωργικά φάρμακα και τα φωσφορικά λιπάσματα, τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, τα βιομηχανικά απόβλητα και ιδίως των μεταλλουργιών, των χυτηρίων, των εργοστασίων κ.τ.λ.).

Κρίνεται λοιπόν επιτακτική η ανάγκη εφαρμογής μεθόδων για την πρόληψη της ρύπανσης αλλά και μεθόδων για την αποκατάσταση των ήδη ρυπασμένων εδαφών.

Οι μέχρι τώρα γνωστές μέθοδοι για την απομάκρυνση ρύπων και ειδικότερα βαρέων μετάλλων από το έδαφος όπως η μηχανική (απομάκρυνση ρυπασμένου εδάφους), η φυσική (έκπλυση εδάφους), η θερμική (εφαρμογή υψηλών θερμοκρασιών, καύση) και η χημική (εφαρμογή σκευασμάτων που δεσμεύουν ή / και καθιστούν μη επιβλαβή τα μέταλλα) είναι απαγορευτικά ακριβές και επηρεάζουν αρνητικά τη γονιμότητα των εδαφών και κατ' επέκταση την ισορροπία του οικοσυστήματος.

Μια νέα τεχνική φιλική στο περιβάλλον και οικονομική σε σχέση με τις προαναφερθείσες αλλά και εύκολη στην εφαρμογή είναι η φυτοαποκατάσταση. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται σήμερα από οικονομικά προηγμένες χώρες όπως η

Κίνα και οι Η.Π.Α. οι οποίες αντιμετωπίζουν τεράστια προβλήματα ρύπανσης του εδάφους.

Έτσι λοιπόν από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 το ενδιαφέρον αρκετών ερευνητών στράφηκε στην παρασκευή εδαφοβελτιωτικών και στη χρήση φυτικών ειδών, καλλιεργούμενων και ζιζανίων, τα οποία έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν και να συσσωρεύουν οργανικούς αλλά και ανόργανους ρύπους όπως για παράδειγμα τα βαρέα μέταλλα (Cu, Mn, Cd, Hg, Zn, Se, Cr, As).

Η σημερινή γεωργία στρέφεται στη μείωση των εισροών στο αγροτικό περιβάλλον με τη χρήση μεθόδων και τεχνικών που συμβάλλουν στην αειφορία των φυσικών πόρων, π.χ. του εδάφους. Για το λόγο αυτό γίνεται συστηματική προσπάθεια ενίσχυσης της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης των Καλλιεργειών και της Βιολογικής Γεωργίας.

Ο χαλκός (Cu) ανήκει στα βαρέα μέταλλα και χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στη Βιολογική Γεωργία για την αντιμετώπιση διαφόρων ασθενειών των φυτών. Επίσης, ο χαλκός χρησιμοποιείται σε μικρότερες ποσότητες για την κάλυψη των θρεπτικών αναγκών των φυτών. Τέλος, ο χαλκός είναι μυκητοκτόνο με ευρύ φάσμα δράσης και είναι το κυριότερο μυκητοκτόνο που επιτρέπεται στη Βιολογική Γεωργία.

Εκτός από τη γεωργία και ειδικά από τη Βιολογική Γεωργία, σημαντικό ρόλο στην υψηλή συγκέντρωση χαλκού στο έδαφος παίζει και η βιομηχανία. Για παράδειγμα, τα εργοστάσια παραγωγής χάλκινων καλωδίων, η μεταλλευτική δραστηριότητα (ορυχεία) αλλά και η βιομηχανία παραγωγής χαλκούχων σκευασμάτων (φυτοπροστατευτικών) αποτελούν τις κυριότερες πηγές ρύπανσης. Επίσης, μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού εντοπίζονται σε περιοχές με συχνή απόρριψη αστικών λυμάτων (Barcan, 2002; Deluisa et al., 1996; Brun et al., 2001; McGrath et al., 1995; Kunito et al., 2001; Bhogal et al., 2003; Πυριανιάν, 2006).

Επειδή λοιπόν η προστασία των εδαφικών πόρων και κατ' επέκταση του περιβάλλοντος και της ανθρώπινης υγείας αποτελούν μια από τις κύριες προτεραιότητες του σύγχρονου ανθρώπου, κρίνεται επιτακτική η ανάγκη χρήσης μεθόδων που συμβάλλουν προς την κατεύθυνση αυτή. Η φυτοαποκατάσταση συμβάλλει στην προσπάθεια αυτή με τη χρήση φυτών για την αποκατάσταση των επιβαρυνμένων εδαφών.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι:

1. η μελέτη χρήσης των εδαφοβελτιωτικών γκαιτίτη (G), γκαιτίτη-ζεόλιθου κίτρινου-1 (Z-G-1) , γκαιτίτη-ζεόλιθου κόκκινου (Z-G-2), μπεντονίτη (B) και ζεόλιθου (Z) στην αποκατάσταση επιβαρυσμένων εδαφών με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού (Cu) και
2. η μελέτη της συμπεριφοράς των εδαφοβελτιωτικών G, Z-G-1, Z-G-2, B και Z στο φυτό μαρούλι που καλλιεργήθηκε σε εδάφη επιβαρυσμένα με υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού (Cu).

## 2. ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ρύπανση ονομάζεται κάθε διαταραχή των φυσικών, χημικών ή βιολογικών χαρακτηριστικών του αέρα, του εδάφους ή των νερών που μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τους οργανισμούς. Άλλοι ορίζουν την ρύπανση ως εισαγωγή στο περιβάλλον ουσιών, θορύβων ή ακτινοβολιών σε συγκεντρώσεις που προκαλούν βλάβη στην υγεία, στους οργανισμούς και στα υλικά. Ειδικά στην περίπτωση που η ρύπανση οφείλεται σε παθογόνους μικροοργανισμούς μπορεί να χρησιμοποιηθεί ο όρος μόλυνση.

Η ρύπανση είναι αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, αλλά σε σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να οφείλεται και σε φυσικά αίτια, όπως στην έκρηξη ενός ηφαιστείου και στην έξοδο τέφρας και δηλητηριωδών αερίων.

### 2.1 Ρύπανση του εδάφους

Τα προβλήματα ρύπανσης της ατμόσφαιρας επηρεάζουν σαφώς και το έδαφος. Ένα απλό παράδειγμα είναι αυτό της όξινης βροχής που ρυπαίνει το έδαφος, με βλαβερές συνέπειες για τους πληθυσμούς των αποικοδομητών και των μικρών αρθροπόδων.

Κυρίως όμως το έδαφος ρυπαίνεται:

- από τα ραδιενεργά απόβλητα των πυρηνικών εργοστασίων,
- από τα βαρέα μέταλλα (χρώμιο, χαλκός, υδράργυρος, κ.λ.π.) των βιομηχανιών,
- από τα φυτοφάρμακα και τα λιπάσματα των γεωργικών εκμεταλλεύσεων και
- από την ανεξέλεγκτη διάθεση των οικιακών απορριμμάτων

(<http://kekbio.spaces.live.com/blog/cns!1441173D2FA44B10!325.entry>).

### 3. ΧΑΛΚΟΣ

#### 3.1 Εισαγωγή

Το χημικό στοιχείο χαλκός (Cu) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Το σύμβολό του είναι Cu. Σε μεταλλική κατάσταση, ο χαλκός έχει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη και χρώμα κοκκινωπό. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2,5 - 3 στην κλίμακα Mohs, δύστηκτος (σ. τήξεως 1084,6 °C, σημείο βρασμού 2562°C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Δεν εμφανίζει σχιστότητα ενώ έχει ανώμαλη θραύση. Είναι τελείως αδιαφανής ακόμη και σε λεπτά ελάσματα. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες (Μήτσιος, 2004).

Ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξείδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Ο χαλκός είναι ένα από τα πιο σημαντικά και απαραίτητα στοιχεία, τόσο για τα φυτά όσο και για τα ζώα. κόκκινο.

Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 5000 π.Χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή.

Το όνομά του προκύπτει από το λατινικό *Cuprum*, λέξη η οποία με τη σειρά της προέρχεται από το νησί της Κύπρου, όπου και εξορυσσόταν κατά τη ρωμαϊκή εποχή. Κυριότερα ορυκτά του χαλκού είναι ο χαλκοπυρίτης ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), ο χαλκοσίνης, ο βορνίτης, ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης (τα δύο τελευταία είναι ημιπολύτιμοι λίθοι).

Ανευρίσκεται αυτοφυής στη φύση ωστόσο σήμερα τα κοιτάσματα αυτοφυούς χαλκού είναι είτε περιορισμένα είτε μη οικονομικά εκμεταλλεύσιμα, όπως το αποκαλούμενο «Desseminated Copper Ore» στην Μοντάνα και άλλες Πολιτείες των ΗΠΑ (<http://el.wikipedia.org/wiki/ΪξΪ±Ϊ»Ϊ°Ϊ□Ϊ□>).

Στη φύση ο χαλκός σχηματίζει κυρίως σουλφίδια, από τα οποία ελευθερώνεται σε όξινο περιβάλλον, θειϊκές ενώσεις και ανθρακικά άλατα. Σε αναγωγικές συνθήκες βρίσκεται κυρίως με τη μεταλλική του μορφή (Μήτσιος,2004).

### 3.2 Πηγές του χαλκού στο έδαφος

Οι πηγές του χαλκού στο έδαφος είναι:

- Το μητρικό υλικό (π.χ. άργιλος, βασάλτης, γρανίτης, πυρόξενοι).

Η περιεκτικότητα σε χαλκό των βασαλτικών πετρωμάτων είναι μεγαλύτερη σε σχέση με τα γρανιτικά πετρώματα ενώ στα ανθρακικά πετρώματα η περιεκτικότητα σε χαλκό είναι ακόμη χαμηλότερη. Τα βασαλτικά πετρώματα έχουν τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε χαλκό ενώ οι γρανίτες τη χαμηλότερη.

- Τα λιπάσματα.

Τα χημικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία σπάνια έχουν περιεκτικότητα μεγαλύτερη από  $100 \text{ mg Cu kg}^{-1}$  λιπάσματος και γι' αυτό η συνεισφορά τους στη ρύπανση του εδάφους από χαλκό θεωρείται σχετικά μικρή.

- Τα χαλκούχα μυκητοκτόνα.

Αντίθετα η χρήση των μυκητοκτόνων συμβάλλει σημαντικά στη ρύπανση του εδάφους με χαλκό καθώς υπολογίζεται ότι περίπου  $7 \times 10^7 \text{ kg Cu}$  προστίθενται κάθε χρόνο στο έδαφος με τη μορφή του μίγματος Bordeaux ή βορδιγάλιος πολτός, το οποίο χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πλήθος καλλιεργειών και ειδικότερα στη Βιολογική Γεωργία.

- Ατμοσφαιρική απόθεση (βροχή, ξηρή απόθεση).

Ο χαλκός συχνά συσσωρεύεται σε επιφανειακούς ορίζοντες. Το φαινόμενο αυτό είναι αποτέλεσμα πολλών παραγόντων που οφείλεται κυρίως στη βιοσυσσώρευσή του και στην έντονη ανθρώπινη δραστηριότητα. Οι ατμοσφαιρικές εισροές του χαλκού τόσο με τη βροχή όσο και με την ξηρή απόθεση ποικίλουν σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και εξαρτώνται από την περιεκτικότητα σε χαλκό που έχουν οι εκπομπές καυσαερίων των διαφόρων εργοστασίων καθώς και από την ποσότητα του μετάλλου που υπάρχει στη σκόνη που παρασύρεται από τον αέρα και αποτίθεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους.

Στην Αγγλία έχει υπολογισθεί ότι η ετήσια ποσότητα του χαλκού που αποτίθεται με τη σκόνη κυμαίνεται από  $100$  μέχρι  $480 \text{ g Cu ha}^{-1}$ .



- Η ιλύς του βιολογικού καθαρισμού.

Για τα δεδομένα της χώρας μας η ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση όπως αναφέρεται στο Φ.Ε.Κ. 641/7.8.91 για το χαλκό είναι  $1000 - 1750 \text{ mg kg}^{-1}$  ξηρής ιλύος (Μήτσιος, 2004).

### 3.3 Χημική συμπεριφορά του χαλκού στο έδαφος

Ο χαλκός βρίσκεται στο έδαφος με τις παρακάτω μορφές:

- Υδατοδιαλυτά ιόντα του μετάλλου, καθώς και ανόργανα και οργανικά σύμπλοκά του στο εδαφικό διάλυμα.
- Ανταλλάξιμος χαλκός.
- Σταθερά οργανικά σύμπλοκα με την οργανική ουσία.
- Προσροφημένος χαλκός στα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου.
- Προσροφημένος χαλκός στα κολλοειδή σωματίδια της αργίλου ή των χουμικών οξέων.
- Χαλκός που είναι δεσμευμένος στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών του εδάφους.

Ο διαχωρισμός της ποσότητας του χαλκού που συγκρατείται από την οργανική ουσία, από τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και μαγγανίου, καθώς και από τα πυριτικά ορυκτά αποδείχθηκε ότι δεν είναι εύκολο να γίνει (Μήτσιος 2004). Ωστόσο μετρήσεις σε εδάφη και ιζήματα έδειξαν ότι η μορφή του χαλκού που επικρατεί είναι αυτή που είναι δεσμευμένη με την οργανική ουσία, ακολουθεί η ποσότητα του χαλκού που είναι δεσμευμένη από τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου και τέλος η ποσότητα του χαλκού που είναι συγκρατημένη στα ορυκτά της αργίλου.

Τα ορυκτά του εδάφους έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν ιόντα χαλκού από τα υδατικά διαλύματα, ανάλογα με το ηλεκτρικό φορτίο που διαθέτουν. Το ηλεκτρικό φορτίο που παρουσιάζουν οι επιφάνειες των εδαφών, ελέγχεται από την τιμή του pH (Μήτσιος, 2004). Επομένως, η προσρόφηση του χαλκού από τη στερεή φάση του εδάφους καθώς και οι μορφές του χαλκού που παρουσιάζονται στα εδάφη καθορίζονται από την τιμή του pH του εδάφους.

Να σημειωθεί ότι μετρήσεις έδειξαν ότι η διαλυτότητα τόσο των κατιονικών όσο και των ανιονικών μορφών του χαλκού ελαττώνεται σε τιμές pH από 7 μέχρι 8.

Τέλος, ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ του χαλκού και της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι η σπουδαιότερη διεργασία που συμβαίνει στο έδαφος. Μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων έχει την ικανότητα να δημιουργούν τόσο ευδιάλυτα όσο και αδιάλυτα σύμπλοκα κυρίως με τα ιόντα του δισθενούς χαλκού. Επομένως, η διαλυτότητα του χαλκού στο έδαφος καθορίζεται σημαντικά από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία του εδάφους (Μήτσιος, 2004).

### **3.4 Ο χαλκός στη θρέψη των φυτών**

Ο χαλκός αποτελεί συστατικό πολλών πρωτεϊνών και ενζύμων τα οποία συμμετέχουν σε σημαντικές βιοχημικές λειτουργίες. Οι κυριότερες βιοχημικές λειτουργίες του χαλκού μέσα στο φυτό παρουσιάζονται παρακάτω:

- Στους ιστούς της ρίζας παρουσιάζεται κυρίως με τη μορφή συμπλόκου με οργανικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους καθώς και με πρωτεΐνες.
- Ο χαλκός περιέχεται σε ενώσεις που δεν έχουν γνωστό βιοχημικό ρόλο αλλά και σε ένζυμα τα οποία παίζουν καθοριστικό ρόλο στο μεταβολισμό των φυτών.
- Ο χαλκός συμμετέχει σε μεγάλο αριθμό φυσιολογικών λειτουργιών που πραγματοποιούνται στο φυτό όπως στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, της αναπνοής, της αναγωγής του αζώτου, της σύνθεσης των υδρογονανθράκων, του σχηματισμού αλλά και της αποικοδόμησης του τοιχώματος των κυττάρων καθώς και στο μεταβολισμό των πρωτεϊνών.
- Ο χαλκός επηρεάζει τη μετακίνηση του ύδατος στα ξυλώδη αγγεία και επομένως καθορίζει τη διαθεσιμότητα του ύδατος στο φυτό.
- Ο χαλκός καθορίζει την παραγωγή των νουκλεονικών οξέων (DNA και RNA). Συγκεκριμένα, η έλλειψη του χαλκού αναστέλλει την αναπαραγωγή των φυτών καθώς ελαττώνεται σημαντικά η σποροπαραγωγή.
- Εμπλέκεται στους μηχανισμούς άμυνας των φυτών στις ασθένειες. Φυτά τα οποία έχουν πλεονάζοντα αποθέματα χαλκού παρουσιάζουν ευαισθησία σε μεγάλο αριθμό ασθενειών ενώ η έλλειψή του σε αρκετές περιπτώσεις έδειξε ενίσχυση της αντίστασης των φυτών στις ασθένειες (Μήτσιος, 2004).

- Ο χαλκός συμμετέχει στην παραγωγή χρωστικών.

### 3.5 Συγκεντρώσεις του χαλκού στο έδαφος

Για τα δεδομένα της χώρας μας η ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση όπως αναφέρεται στο Φ.Ε.Κ. 641/7.8.91 για το χαλκό στο έδαφος είναι 50 - 140 mg kg<sup>-1</sup> ξηρού εδάφους.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του εδαφικού χαλκού βρίσκεται στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους λόγω της ισχυρής προσρόφησης του από εδάφη διάφορων τύπων αλλά και ιδιοτήτων (Merry et al., 1983; Deluisa et al., 1996).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την περιεκτικότητα του εδάφους σε αφομοιώσιμες για τα φυτά μορφές χαλκού είναι:

- το pH του εδάφους,
- η οργανική ουσία του εδάφους,
- η υφή και η δομή του εδάφους,
- οι συνθήκες αερισμού του εδάφους,
- το είδος των ορυκτών της αργίλου,
- η θερμοκρασία του εδάφους και
- το φυτικό είδος (Χατζηστάθης, 2004).

Ακόμα, ο αριθμός οξειδωσης με τον οποίο εμφανίζεται ο χαλκός, η ικανότητα ή μη σχηματισμού συμπλόκων με οργανικές ενώσεις, η κινητικότητα του καθώς και η ικανότητα ιονισμού ή όχι εξαρτώνται από τους παρακάτω παράγοντες:

- τη φύση του ιόντος,
- το δυναμικό οξειδοαναγωγής,
- την τιμή του pH του εδάφους,
- την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους,
- την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία,
- το ποσοστό και το είδος των ορυκτών της αργίλου,
- την περιεκτικότητα του εδάφους σε ανθρακικά άλατα και
- την περιεκτικότητα και το είδος των οξειδίων και υδροξειδίων του σιδήρου, του μαγγανίου και του αργιλίου του εδάφους.

Στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους η ολική συγκέντρωση του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα συνήθως κυμαίνεται από 0,01 μέχρι 0,6 μM. Η μικρή αυτή τιμή

της συγκέντρωσης του χαλκού οφείλεται στη μεγάλη τάση που παρουσιάζει να προσροφάται από τα οργανικά και ανόργανα κolloειδή. Όταν τα επίπεδα συγκέντρωσης του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 1,5 μέχρι 4,5 mg Cu L<sup>-1</sup> τότε παρατηρούνται τοξικά συμπτώματα στις ρίζες των φυτών με αποτέλεσμα την καταστροφή αυτών. Ο χαλκός βρίσκεται σε αρκετά μεγάλες ποσότητες στο εδαφικό διάλυμα σε κάθε τύπο εδάφους αν και είναι ένα από τα λιγότερα ευκίνητα βαρέα μέταλλα. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο εδαφικό διάλυμα κυμαίνονται από 3 μέχρι 135 μg Cu L<sup>-1</sup> εδαφικού διαλύματος (Μήτσιος, 2004).

Να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις του χαλκού σε βιομηχανικά αναπτυγμένες περιοχές κυμαίνονται σε αρκετά μεγαλύτερα επίπεδα. Τέλος, σε πολλές χώρες έχει αναφερθεί και επιβάρυνση του εδάφους μέσω της άρδευσης λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας του νερού της άρδευσης σε χαλκό και άλλα βαρέα μέταλλα.

#### 4. ΓΚΑΙΤΙΤΗΣ

Ο γκαιτίτης (εικόνα 4.1, 4.2) είναι το ορυκτό που έχει χημικό τύπο  $\alpha\text{-FeOOH}$  ανήκει στην κατηγορία των υδροξειδίων και κρυσταλλώνεται στο ρομβικό σύστημα. Πήρε το όνομα του προς τιμήν του Γερμανού ποιητή, συγγραφέα και φιλόσοφο Johann Wolfgang von Goethe (1749-1832). Το ορυκτό ανακαλύφθηκε το 1806 σε περιοχές της Γερμανίας (<http://www.mindat.org>).



Εικόνες 4.1, 4.2: Ορυκτό του γκαιτίτη

Έχει λάμψη αδαμαντώδη, μεταλλική, ημιμεταλλική, μεταξώδη ή θαμπή. Το χρώμα του διαφέρει και μπορεί να πάρει πολλές αποχρώσεις του καστανού μέχρι του μαύρου, του ωχροκίτρινου ή του καστανοκίτρινου. Η σκληρότητα του κυμαίνεται από 5 – 5,5 Mohs ενώ το ειδικό του βάρος από 3,3 - 4,3 g/cm<sup>3</sup>. Μπορεί να είναι ημιδιαφανής ή αδιαφανής. Οι κρύσταλλοι του είναι σπάνιοι, πρισματικοί με κατακόρυφες γραμμώσεις. Είναι προϊόν αποσάθρωσης των σιδηρούχων ορυκτών ενώ αποτελεί μέταλλευμα σιδήρου. Συναφή ορυκτά με τον γκαιτίτη βάση της κατάταξης του Strunz (<http://www.mindat.org>) είναι τα παρακάτω:

4/F.06-10	Diaspore	AlO (OH)
4/F.06-20	Böhmite	AlO (OH)
4/F.06-25	Tsumgallite	GaO(OH)
4/F.06-40	Lepidocrocite	Fe <sup>γ- 3+</sup> O(OH)
4/F.06-50	Akaganéite	Fe <sup>β- 3+</sup> O(OH, Cl)
4/F.06-60	Feroxyhyte	Fe <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-70	Manganite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-80	Groutite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)
4/F.06-90	Feitknechtite	Mn <sup>3+</sup> O(OH)

Η ύπαρξη γκαιτίτη στο περιβάλλον είναι περιορισμένη όχι όμως στα εδάφη, όπου το ορυκτό αυτό είναι το πιο κοινό οξείδιο του σιδήρου, αλλά επίσης απαντάται σε αποθέσεις μεταλλευμάτων, σε θαλάσσια ιζήματα και σε βιολογικούς ιστούς. Από τα τέσσερα οξείδια του σιδήρου, ο αιματίτης και κυρίως ο λειμωνίτης βρίσκονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τον γκαιτίτη και τον μαγνητίτη. Τα ορυκτά αυτά απελευθερώνουν σίδηρο και προσδίδουν στον έδαφος χαρακτηριστικές κοκκινοκίτρινες αποχρώσεις (κοκκινόχωμα).

Ο φυσικός γκαιτίτης που υπάρχει στο περιβάλλον συνήθως δεν βρίσκεται σε καθαρή μορφή ( $\alpha$ -FeOOH) ενώ περιέχει προσμίξεις από διάφορα ξένα στοιχεία όπως είναι το Mn και το H<sub>2</sub>O. Για τις περισσότερες προσμίξεις δεν έχει γίνει συστηματική έρευνα και δεν είναι γνωστό για τα περισσότερα στοιχεία με ποιο ακριβώς τρόπο συκρατούνται στο κρυσταλλικό πλέγμα του γκαιτίτη. Το αργίλιο μπορεί να προσροφηθεί σε αρκετά μεγάλο ποσοστό (περισσότερο από 33%) με ισόμορφη αντικατάσταση του καλίου.

Δεν υπάρχουν συγκεκριμένα δεδομένα σε σχέση με την επικινδυνότητα για την υγεία ή πιθανή τοξικότητα του, παρόλα αυτά δείγματα του ορυκτού θα πρέπει πάντα να μεταχειρίζονται ως πιθανώς τοξικά ή επικίνδυνα και να παίρνονται τα κατάλληλα μέτρα.

Μετά από έρευνες έχει βρεθεί ότι στα εδάφη το πλήρως οξειδωμένο σελήνιο αντιδρά κατά προτίμηση με τα οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου άρα και τον γκαιτίτη. Η προσρόφηση του σεληνίου από τον γκαιτίτη είναι ιδιαίτερα σημαντική καθώς, όταν τα επίπεδα του σεληνίου στο έδαφος είναι υψηλά, συχνά συσσωρεύεται στα φυτά με αποτέλεσμα να δρα τοξικά στα ζώα που θα τα καταναλώσουν.

Στον ελλαδικό χώρο γκαιτίτης έχει βρεθεί σε ασβεστόλιθους στην Κρήτη. Τα πετρώματα της περιοχής αυτής περιέχουν ασβεστίτη σε ποσοστό που κυμαίνεται από 80% έως 84% ενώ σε μικρότερες αναλογίες περιέχονται ιλλίτης, χαλαζίας, αλβίτης και γκαιτίτης.

Ο γκαιτίτης αποτελεί ένα παραπροϊόν της υδρομεταλλουργικής διαδικασίας για την παρασκευή μεταλλικού ψευδαργύρου. Εξαιτίας της παρουσίας προσμίξεων (Zn, Pb, Ni, Cd, Cu, κ.λ.π.) και της μεγάλης ποσότητας που παράγεται ετησίως, η διάθεση του γκαιτίτη αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα που ανεγείρει κοινωνικές και οικονομικές δυσκολίες για τις βιομηχανίες παρασκευής ψευδαργύρου. Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την ανακύκλωση του γκαιτίτη σε συνδυασμό με άλλα βιομηχανικά κατάλοιπα και την παρασκευή υλικών υαλουργίας.



## 5. ΖΕΟΛΙΘΟΣ

Οι ζεόλιθοι (εικόνα 5.1) είναι αργίλλοπυριτικά ορυκτά μιας ευρείας ομάδας ένυδρων αργίλλοπυριτικών ορυκτών με στενές ομοιότητες στη χημική σύνθεση και τη βασική κρυσταλλική δομή. Χαρακτηρίζονται από ένα τρισδιάστατο αργίλλοπυριτικό πλέγμα, όπου υπάρχουν κατιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών κυρίως  $\text{Na}^+$  και  $\text{Ca}^{2+}$  καθώς και μεγάλες ποσότητες  $\text{H}_2\text{O}$  που εισέρχονται στα κενά του πλέγματος. Πολλοί ζεόλιθοι τήκονται με ταυτόχρονη αύξηση του όγκου τους. Η ιδιότητα αυτή έγινε γνωστή από τον Σουηδό ορυκτολόγο Barol Axel Fredrick Cronstedt, ο οποίος ανακάλυψε το 1756 καλά σχηματισμένους κρυστάλλους και τους ονόμασε ζεόλιθους από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» και «λίθος», δηλαδή αναβράσουσες πέτρες. Κι αυτό γιατί όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φυσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει.



Εικόνα 5.1. Το ορυκτό ζεόλιθος (υπό μορφή πούδρας)

### 5.1 Δομή

Το κύριο δομικό στοιχείο των ζεόλιθων είναι ένα τετράεδρο από τέσσερα οξυγόνα που περιστοιχίζουν ένα μικρό άτομο πυριτίου ή αργιλίου. Το δομικό πλέγμα των ζεόλιθων συνίσταται από τετράεδρα  $\text{SiO}_4$  και  $\text{AlO}_4$  έτσι ώστε κάθε οξυγόνο να βρίσκεται μεταξύ δύο τετραέδρων.



Η ατομική αναλογία του οξυγόνου προς τα άτομα του αργιλίου και του πυριτίου είναι ίση με δύο. Επειδή το αργίλιο έχει ένα λιγότερο αρνητικό φορτίο απ' ότι το πυρίτιο το πλέγμα έχει ένα αρνητικό σθένος το οποίο εξισορροπείται από την ιονική ανταλλαγή. Κάθε ιόν  $K^+$  και  $Na^+$  μπορεί να εξισορροπήσει ένα Al αλλά κάθε ιόν  $Ca^{2+}$  με δύο θετικά σθένη μπορεί να εξισορροπήσει δύο Al. Άστριοι και αστριοειδή έχουν παρόμοια δομικά πλέγματα αλλά η δομή τους είναι πιο συμπαγής από αυτή των ζεόλιθων (Gottardi G., 1985).

Οι δομές των ζεόλιθων ομαδοποιούνται ανάλογα με το είδος των συνδέσεων μεταξύ των τετραέδρων σε:

- Συνδέσεις που είναι σχεδόν συγκεντρωμένες σε μια κρυσταλλογραφική διεύθυνση.
- Συνδέσεις συγκεντρωμένες σε ένα επίπεδο.
- Συνδέσεις ομοιόμορφα κατανεμημένες προς τις τρεις κρυσταλλογραφικές διευθύνσεις.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν ο νατρόλιθος, ο mesolite, ο σολεσίτης και ο τομσονίτης.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι ευλανδίτης, ο σωλβίτης και ο brewsterite. Πρέπει επίσης, να αναφερθεί ότι στο πλέγμα των ζεόλιθων υπάρχουν κενοί χώροι, «κανάλια», μέσα στα οποία εισέρχονται τα μόρια νερού και τα κατιόντα που συγκρατούνται ασθενώς στο πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να αποσπασθούν και να αντικατασταθούν από άλλα ιόντα, χωρίς διάρρηξη των δεσμών του πλέγματος (Gottardi G., 1985).

## 5.2 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι όταν είναι καθαροί είναι άχρωμοι ή λευκοί. Συχνά όμως λόγω της παρουσίας σε λεπτομερή διασπορά οξειδίων του σιδήρου και άλλων προσμίξεων παρουσιάζονται έγχρωμοι. Η πυκνότητά τους ποικίλει από 2 έως  $2,3 \text{ g cm}^{-3}$  εκτός των πλουσίων σε Ba ζεόλιθων στους οποίους η πυκνότητα κυμαίνεται μεταξύ  $2,5$  και  $2,8 \text{ g cm}^{-3}$ . Ο δείκτης διάθλασης των διαφόρων μελών της ομάδας κυμαίνεται μεταξύ 1,47 και 1,52.

Ο ζεόλιθος είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα και λόγω αυτής, μπορεί να φιλτράρει το νερό δεσμεύοντας μέταλλα και οργανικές ενώσεις.

Μεγάλο ενδιαφέρον προκάλεσε η παρουσία μεγάλων κενών χώρων και καναλιών στο πλέγμα των ζεόλιθων. Όταν το νερό αποβληθεί, οι χώροι αυτοί είναι δυνατόν να πληρωθούν με διάφορες αεριώδεις ουσίες, όπως αμμωνία, ατμούς ιωδίου ή ακόμα και ατμούς υδραργύρου, π.χ. ο τοσμονίτης απορροφά την αιθυλική αλκοόλη και την ισοπροπυλική αλκοόλη. Η διεργασία αυτή εξαρτάται από το εκάστοτε είδος ζεόλιθου. Ειδικότερα μόρια που έχουν μεγαλύτερη διάμετρο από αυτή των καναλιών δε μπορούν να μπουν στα κοιλώματα της δομής των ζεόλιθων και έτσι είναι αδύνατον να προσροφηθούν. Σε αυτή την απλή αρχή βασίζεται η γνωστή εφαρμογή πολλών ζεόλιθων ως «μοριακά κόσκινα» που χρησιμοποιούνται κυρίως για το διαχωρισμό αέριων μειγμάτων (Gottardi G., 1985).

Το εύρος των καναλιών όμως δεν είναι η μόνη προϋπόθεση για τη διαπερατότητα αφού η παρουσία πολλών κατιόντων μπορεί να φράξει τα κανάλια ενώ η μοριακή και η ιοντική διάχυση επηρεάζονται από το προσροφημένο νερό. Γενικά η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ελαττώνεται με την απώλεια νερού.

Με εξαίρεση τον ανάλκιμο και τον νατρόλιθο στους περισσότερους πυριτικούς ζεόλιθους το  $K^+$  και  $Na^+$  τείνουν να είναι πιο εύκολα ανταλλάξιμα από το  $Ca^{2+}$  αφού είναι μονοσθενή και έτσι συγκρατούνται με ασθενέστερο ηλεκτροστατικό φορτίο.

Στους περισσότερους ζεόλιθους σε κάθε μόριο νερού αντιστοιχεί ένας αριθμός από πιθανές θέσεις στο εσωτερικό του πλέγματος και αυτό μπορεί να μετακινείται από τη μία στην άλλη. Γενικά, οι ασβεστούχοι ζεόλιθοι απορροφούν περισσότερο νερό. Στον χαβαζίτη, τον ευλανδίτη και τον σιλβίτη το νερό συγκρατείται ευκολότερα όταν αυτοί έχουν στο πλέγμα τους  $Ca^{2+}$  και όχι  $K^+$  (Gottardi G., 1985).

### 5.3 Χημισμός

Οι περισσότεροι ζεόλιθοι δείχνουν μια θεωρητική διαφοροποίηση στη χημική σύνθεση συμπεριλαμβανομένης και της διαφοροποίησης στην περιεκτικότητα σε νερό, την περιεκτικότητα των κατιόντων και το λόγο Si/Al. Τα περισσότερο συνηθισμένα κατιόντα στους φυσικούς ζεόλιθους είναι το  $K^+$ , το  $Na^+$  και το  $Ca^{2+}$ . Το βάριο, το στρόντιο και το μαγνήσιο βρίσκονται εντούτοις σε μερικούς ζεόλιθους. Το

βάριο είναι υψηλής ενέργειας κατιόν στο Harmotome των ζεόλιθων (Kuzvart M., 1984).

Αν και το κάλιο περιέχεται σε πολλούς ζεόλιθους γενικά δεν είναι υψηλής ενέργειας κατιόν ίσως λόγω του μεγάλου σχετικά μεγέθους του.

Ο κανονικός αριθμός των  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  ατόμων στο σχηματισμό των ζεόλιθων πρέπει να σχετίζεται με το λόγο Si/Al και προκύπτει από τη σχέση:  $K + Na + Ca = Al$ .

Οι αντικαταστάτες των  $Al^{3+}$  από  $Si^{4+}$  στο πλέγμα του ζεόλιθου απαιτούν την παρουσία ενός κατιόντος το οποίο θα διατηρήσει την ισορροπία. Η μεγαλύτερη αντικατάσταση Al για Si γίνεται όταν ο λόγος Si/Al τείνει στο ένα. Ο tommondine και ο Gonnadite είναι οι μόνοι φυσικοί ζεόλιθοι που έχουν Si/Al που τείνει στη μονάδα. Ένας εμπορικής σημασίας ζεόλιθος που ονομάζεται Type A έχει συντεθεί με λόγο Si/Al = 1 (Kuzvart M., 1984).

Η μικρότερη αντικατάσταση  $Al^{3+}$  από  $Si^{4+}$  είναι στον mordenite ο οποίος έχει λόγο Si/Al περίπου 5. Όπως και οι άστριοι έτσι και οι ζεόλιθοι δίνουν αντικατάσταση του  $Ca^{2+}$  και  $Al^{3+}$  από  $K^+$ ,  $Na^+$  και Si. Γίνεται αντικατάσταση, επίσης,  $Ca^{2+}$  από  $Na^+$  και  $K^+$  χωρίς να αλλάζει η δομή του πλέγματος. Αυτή η τελευταία αντικατάσταση μπορεί να υπάρξει στους ζεόλιθους κάθε στιγμή μετά την κρυστάλλωσή τους.

Ο λόγος Si/Al ενός ζεόλιθου είναι σχεδόν καθορισμένος από τη στιγμή της κρυστάλλωσης και δεν διαμορφώνεται περιστασιακά ανάλογα με τη δυσκολία της κίνησης του Si και Al στο πλέγμα.

Μερικοί ερευνητές έχουν βρει μια σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε νερό των ζεόλιθων και το είδος του εναλλασσόμενου κατιόντος στη δομή. Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι η περιεκτικότητα σε νερό των ζεόλιθων μεγαλώνει καθώς μειώνεται η ακτίνα του κατιόντος (Kuzvart M., 1984).

Η περιεκτικότητα σε νερό είναι επίσης μεγαλύτερη για ένα δισθενές κατιόν από ότι για ένα μονοσθενές κατιόν με την ίδια ακτίνα.

Όσον αφορά, τα περιβάλλοντα πετρώματα πιστεύεται ότι οι ζεόλιθοι, είναι μεταξύ των πλέον πυριτικών ορυκτών που απαντούν στα ιζηματογενή κοιτάσματα του τύπου αυτού και είναι τα μεγαλύτερα και τα πλέον ενδιαφέροντα από οικονομικής άποψης. Σχηματίζονται σε διάφορα από άποψη ηλικίας, λιθολογίας και αποθέσεως περιβάλλονται κατά τη διεργασία της διαγενετικής εξαλλοιώσεως των ιζηματογενών πετρωμάτων.

## 5.4 Ζεόλιθοι ανά τον κόσμο

**Ιαπωνία:** για πρώτη φορά το 1949 ανακαλύφθηκε κοιτάσμα ζεόλιθων με μεγάλη περιεκτικότητα σε κλινοπτινόλιθο μέσα σε συμπαγείς πράσινους τόφφους καθώς και κοιτάσματα μορντενίτη μέσα σε μειοκενικούς μπεντονίτες. Τώρα, στην Ιαπωνία υπάρχουν 14 εταιρείες που εκμεταλλεύονται τα κοιτάσματα ζεόλιθων. Δύο από αυτές παράγουν ποσότητες μεγαλύτερες από 10.000 τόνους το χρόνο. Μαζί με τους ζεόλιθους εξορύσσεται και μοντμοριλονίτης (Kuzvart M., 1984).

**Η.Π.Α.:** η παραγωγή ζεόλιθων είναι πολύ μικρή παρότι έγιναν σημαντικές επενδύσεις σε αυτόν τον τομέα. Υπάρχουν τρία κοιτάσματα στην Αριζόνα, στην Καλιφόρνια και στη Νεβάδα. Το μέταλλευμα αποτελείται από χαβαζίτη, κλινοπτινόλιθο, εριονίτη. Τελευταία, έχει ξεκινήσει η χρήση των ζεόλιθων σε εμπορικές εφαρμογές (Kuzvart M., 1984).

**Κούβα:** έχουν βρεθεί μεγάλα αποθέματα ζεόλιθων. Το μέταλλευμα αποτελείται από κλινοπτινόλιθο, ευλανδίτη, μορντενίτη, ανάκλιμο. Τα στρώματα μεταλλεύματος έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε Ca και χαμηλή περιεκτικότητα σε Na. Στην Κούβα οι ζεόλιθοι χρησιμοποιείται στη γεωργία και στην κτηνοτροφία (Kuzvart M., 1984).  
Στον υπόλοιπο κόσμο αποθέματα ζεόλιθων πλούσια σε κλινοπτινόλιθο, εργονίτη, μορντενίτη έχουν βρεθεί στην Α. Ευρώπη, στη Γερμανία, στην Τουρκία και στην Ιταλία. Στην Τουρκία και στην Ελλάδα δεν έχει αναπτυχθεί η εκμετάλλευση των ζεόλιθων, αφού χρησιμοποιούνται κυρίως σαν συστατικό στα τσιμέντα.

## 5.5 Ζεόλιθοι στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα η συστηματική κοιτασματολογική έρευνα για ανεύρεση ζεόλιθων άρχισε να εκτελείται από το ΙΓΜΕ περίπου πριν μια δεκαετία. Η έρευνα αυτή είναι αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι ζεόλιθοι βρίσκουν εφαρμογές σε πολυάριθμους τομείς που καθημερινά αυξάνουν και έχουν καταστεί από τα πολυτιμότερα μη μεταλλικά ορυκτά (Κοσιάρης Γ., 1991).

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο υποδιαιρούνται:

- Με βάση τα πετρώματα που συναντώνται.
- Με βάση τον τρόπο γέννησής τους.

Οι ζεόλιθοι στον ελλαδικό χώρο διακρίνονται:

1. **Ζεόλιθοι μέσα σε βαλσατικά πετρώματα.** Μέσα σε αμυγδαλοειδή και διάκενα βαλσατικών και ανδεσιτικών λαβών αναπτύσσονται καλοσχηματισμένοι κρύσταλλοι φυσικών ζεόλιθων. Οι γνωστότερες περιοχές εύρεσης ζεόλιθων σε ανδεσιτικές λαβές είναι:

- Το όρος Όρθρυς, όπου απαντώνται τα ορυκτά λομοντίνης, στυλβίτης και νατρόλιθος.
- Η Δυτική Θράκη (Βυρίνη), όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι στυλβίτη και λαβμονίτη.
- Η Λήμνος, όπου απαντώνται κρύσταλλοι νατρόλιθου και δομσονίτη.
- Η Μυτιλήνη και
- Η Σάμος, όπου βρέθηκαν κρύσταλλοι νατρόλιθου και αναλκίμου.

2. **Ζεόλιθοι σε τοφφικά υλικά.** Μόλις στα μέσα της δεκαετίας του 1970 άρχισαν να μελετώνται οι ζεόλιθοι των τοφφών με βάση διαφορετικά μοντέλα σχηματισμού. Για την Ελλάδα ισχύουν τέσσερα μοντέλα δημιουργίας:

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε περιβάλλον αβαθούς θάλασσας (ανοιχτού υδρολογικού συστήματος). Σε αυτό το μοντέλο ανήκουν οι περιοχές: Δυτική Θράκη, Μεταξάδες, Πεντάλοφος, Λευκίμη, Κίρκη και Φερρές όπου τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο κλινοπτινόλιθος και ο μορδενίτης. Αυτά τα ορυκτά περιέχουν σε μικρές ποσότητες καλιούχους αστρίους, χαλαζίες, βιοτίτες και σε ασήμαντη αναλογία αργιλικά ορυκτά (χλωρίτες, ιλλίτες, βερμικουλίτη).
- Ζεόλιθοι ανοιχτού υδρολογικού συστήματος. Απαντώνται στα νησιά Μήλος, Κίμωλος, Σαντορίνη, Πολύαιγος. Σε αυτές τις περιοχές έχουμε όξινης σύστασης τοφφίτες πράσινου χρώματος. Τα τοφφικά υλικά εμφανίζονται πάρα πολύ λεπτομερή με αποτέλεσμα η μικροκρυσταλλική τους μάζα μερικές φορές στο μικροσκόπιο να φαίνεται άμορφη. Το μέγεθός της είναι μικρότερο από 0,02 mm. Τα κύρια ζεολιθικά ορυκτά είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτινόλιθος που συνοδεύονταν από σεμκτίτη.
- Αποθέσεις αλκαλικών αλμυρών λιμνών. Το μοντέλο αυτό συναντάται στη δυτική λεκάνη της Σάμου, στο Καρλόβασι, όπου έχουμε τραχειτικής σύστασης πετρώματα με χρώματα γκρι, καφέ, πράσινα πολύ λεπτομερή, τα οποία κατατάσσονται στην ηφαιστειακή στάχτη. Τα πετρώματα αυτά έχει βρεθεί ότι περιέχουν κλινοπτινόλιθο, ανάλκιμο καθώς και σε μικρότερες

ποσότητες μορντενίτη, οπάλιο C, χριστοβαλίτη, τριδυμίτη και μεγάλες ποσότητες αυθιγενούς K – άστριου και σμεκτίτη.

- Ζεόλιθοι που οφείλουν τη γένεσή τους σε υδροθερμική εξαλλοίωση. Τέτοιο μοντέλο συναντάμε στα ερείπια της Βυρίνης και στα «άσπρα χώματα» Φερρών. Τα ζεολιθικά ορυκτά που συναντάμε είναι μορδενίτης, στυλβίτης και κλिनोπτινόλιθος, τα οποία περιέχουν σε μικρότερες ποσότητες χαλαζία, άστριους και θραύσματα ασβεστίτη. Η υδροθερμική ζεολιθίωση στις περιοχές αυτές είναι νεότερη του Πριαμπονίου γιατί τα φλεβίδια του στυλβίτη διαπερνούν τους ηφαιστειοζηματογενείς σχηματισμούς Πριαμπονίου.
- Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα. Μοντέλο σχηματισμού είναι σε λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον χωρίς απευθείας μαρτύριο για ύπαρξη αρχικού ηφαιστειακού υλικού. Οι περιοχές που ισχύει αυτό το μοντέλο είναι: η Λευκάδα, η Ζάκυνθος και η Κεφαλονιά. Το μοναδικό ζεολιθικό ορυκτό, το οποίο προσδιορίζεται μετά την απομάκρυνση των ανθρακικών ορυκτών των δειγμάτων είναι ο κλινοπτινόλιθος. Τα πετρώματα στα οποία φιλοξενείται είναι μάργες πορσελανίτες (πλούσια σε χαλκηδόνιο και οπάλιο CT). Ο κλινοπτινόλιθος προκύπτει από την υδρόλυση του βιογενούς πυριτίου. Με τον όρο βιογενές πυρίτιο εννοούμε το πυρίτιο που προέκυψε στη φύση από την αποσύνθεση των ζωντανών οργανισμών όπως είναι τα ακτινόζωα, τα διάτομα, οι βελόνες και οι σπόγγοι.

Από άποψη αποθεμάτων η περίπτωση αυτή είναι μη επιθυμητή γιατί ο ζεόλιθος αποτελεί μικρό ποσοστό του πετρώματος.

Συμπερασματικά, οι φυσικοί ζεόλιθοι παρουσιάζονται μέσα σε ηφαιστειακούς τοφφούς στο προσκήνιο σαν ένα δυναμικό κομμάτι του ορυκτού πλούτου της χώρας μας. Γι' αυτό χρειάζεται η δημιουργία όλων των προϋποθέσεων για την ολοκληρωμένη έρευνά τους.

Οι σχηματισμοί που φιλοξενούνται είναι ηφαιστειακοί τοφφοί. Η εξόρυξη και η κατεργασία τους είναι απλή και δεν απαιτεί μεγάλες δαπάνες ενώ από την άλλη πλευρά οι τομείς εφαρμογών έχουν ευρύ φάσμα με μεγάλες δυνατότητες αξιοποίησής τους προς όφελος της βιομηχανικής και οικονομικής ανάπτυξης της χώρας.



## 5.6 Χρήσεις ζεόλιθων

Σκοπός κάθε επιστημονικής έρευνας είναι η άντληση χρήσιμων για τον άνθρωπο πληροφοριών. Χρήσιμο λοιπόν είναι να αναφερθούμε λεπτομερώς στη χρήση των ζεόλιθων. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τον Dyer A. (1984),:

- **Ως προσθετικά χορτομάζας.** Οι ζεόλιθοι χρησιμεύουν σαν προσθετικά μάζας στην Ιαπωνία γιατί δεν υπάρχουν στη χώρα άλλα πληρωτικά όπως π.χ. ο καολίνης. Στην αγορά της Ιαπωνίας χρησιμοποιείται η μεγαλύτερη ποσότητα φυσικών ζεόλιθων. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιούνται περίπου 44.000 τόνοι το χρόνο. Η ποιότητα που χρησιμοποιείται είναι τόφφοι με κλινοπτινόλιθο. Αυτό το υλικό επεξεργασμένο αυξάνει και το πάχος του χαρτιού.
- **Ως εδαφοβελτιωτικό.** Περίπου 5.000 – 6.000 τόνοι ζεόλιθων χρησιμοποιούνται σαν βελτιωτικά εδαφών στην Ιαπωνία. Η χρήση αυτών των ζεόλιθων και κυρίως του κλινοπτινόλιθου είναι πολλαπλή. Συγκεκριμένα, οι ζεόλιθοι με σωστό μέγεθος δεν χρησιμοποιούνται μόνο για τον αερισμό των εδαφών και για την εξουδετέρωση των όξινων εδαφών αλλά ελέγχουν αποτελεσματικά την ελευθέρωση του αμμωνίου, του αζώτου και του καλίου από τα λιπάσματα. Έτσι, η λίπανση που συνήθως ξεπλένεται από τα επιφανειακά νερά ή από τον ήλιο παραμένει για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα μέσα στο έδαφος. Ο ζεόλιθος βρίσκεται στα λιπάσματα είτε ακατέργαστος είτε εμπλουτισμένος από ιόντα αμμωνίου και καλίου. Επίσης, είναι δυνατόν με τη βοήθεια του ζεόλιθου να απομακρυνθούν και κάποια άλλα στοιχεία – βαρέα μέταλλα από το έδαφος όπως π.χ. το κάδμιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο και ο ψευδάργυρος. Η χρήση του ακατέργαστου ζεόλιθου προτιμάται λόγω χαμηλότερου κόστους.
- **Ως αποσκληρυντικό στα απορρυπαντικά.** Η χρήση του ζεόλιθου στον τομέα των απορρυπαντικών έχει συζητηθεί πολύ τα τελευταία χρόνια όχι μόνο ως αποσκληρυντικό του νερού αλλά και ως απορροφητικό των βαφών των χρωστικών ουσιών. Επίσης, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται και ως υπόστρωμα για την απόθεση των ελάχιστα διαλυτών αλάτων. Η κύρια τάση σε αυτή την εφαρμογή αφορά την αντικατάσταση του νατρίουχου τριφωσφορικού άλατος το οποίο χρησιμοποιείται ως αποσκληρυντικό του νερού. Οι υπερβολικές ποσότητες όμως του φωσφορικού άλατος προκαλούν σημαντική ρύπανση με

αποτέλεσμα την ανάγκη αντικατάστασής του από άλλο συστατικό. Ο ζεόλιθος παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι δεν προσδίδει λευκό χρώμα στα απορρυπαντικά όπως το φωσφορικό άλας. Αν όμως μελλοντικά υπάρξει κάποια νομοθετική ρύθμιση τότε οι ζεόλιθοι θα είναι αυτοί που θα αντικαταστήσουν το φωσφορικό άλας. Βέβαια πρέπει να γίνει μελέτη για το μέγεθος και το μοριακό σχήμα που θα πρέπει να έχουν οι ζεόλιθοι ώστε να μην δημιουργούν πρόβλημα στην πλύση των ρούχων. Έτσι, οι ζεόλιθοι μπορούν να αποτελέσουν μια πολύ επικερδή αγορά.

- Με την προσθήκη του ζεόλιθου στο πλύσιμο - σε κατάλληλη μορφή - μπορεί να μειώσει την ποσότητα του απορρυπαντικού έως και 70 % και να εξαλείψει την ανάγκη μαλακτικού (Herties et al., 1992).
- **Ο ζεόλιθος αυξάνει τη διάρκεια ζωής των υφασμάτων και μειώνει τις πιθανές αλλεργίες που προκαλούν οι χημικές ουσίες των απορρυπαντικών.**
- **Στην κτηνοτροφία.** Οι Ιάπωνες χρησιμοποίησαν φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτινόλιθο, μορντενίτη) ως προσθετικό στην τροφή για τις κότες, τα χοιρινά και τα βοοειδή. Με τη χρήση του ζεόλιθου ως προσθετικό στην τροφή παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός ανάπτυξης των ζώων αυξήθηκε, η αξία των ζωοτροφών μειώθηκε, τα περιστατικά νόσων των πεπτικών οργάνων ελαττώθηκαν ενώ η ίδια η ζωοτροφή προστατεύεται από το μούχλιασμα. Σε γενικές γραμμές, ο ζεόλιθος, εμφανίζεται να λειτουργεί ως προστατευτική ασπίδα στο στομάχι των μυρμηκαστικών, όπου εξαιτίας της εκλεκτικότητας στο ιόν του αμμωνίου το άζωτο συγκεντρώνεται στο πεπτικό σύστημα του ζώου και απελευθερώνεται μόνο σταδιακά διαμέσου της ανταλλαγής ιόντων  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  που προέρχονται από το σάλιο που εισέρχεται στο στομάχι. Έτσι, το όφελος είναι μεγαλύτερο λόγω της συγκράτησης των θρεπτικών συστατικών για μεγαλύτερο διάστημα στον οργανισμό του ζώου. Πρέπει βέβαια να μελετηθεί η αναλογία των ζεόλιθων στις ζωοτροφές για τα καλύτερα δυνατά αποτελέσματα. Τέλος, στις κτηνοτροφικές μονάδες εφαρμόζοντας το ζεόλιθο στο δάπεδο σε ποσότητες 2 - 3 κιλά ανά τ.μ., αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Willis M., 2002).
- **Στις ιχθυοκαλλιέργειες.** Κυρίως ο κλινοπτινόλιθος και λιγότερο ο μοντερνίτης χρησιμοποιούνται στον χώρο της ιχθυοκαλλιέργειας. Στα



ιχθυοτροφεία, όπου ο χώρος είναι κλειστός και δεν υπάρχει παρατεταμένη ανανέωση των υδάτων η αποβολή αμμωνίας από το ίδιο το ψάρι μπορεί να φτάσει σε τοξικά επίπεδα. Η παρουσία του ζεόλιθου στο νερό μειώνει την περιεκτικότητα της αμμωνίας και έτσι μειώνεται η θνησιμότητα των ιχθύων. Η εφαρμογή αυτή παρουσιάζει ένα αδύνατο σημείο γιατί ο ζεόλιθος στο θαλάσσιο νερό έχει την προτίμηση να συγκρατεί τα ιόντα  $\text{Na}^+$  αντί του αμμωνίου. Αυτή η δυσκολία μπορεί να ξεπεραστεί με τη χρήση μεμβράνης «φίλτρου» που θα επιτρέπει στα ιόντα του αμμωνίου να διαπερνούν μέσα από αυτή, σε καθαρό νερό χαμηλότερου pH, αφήνοντας πίσω τα ιόντα του  $\text{Na}^+$ . Επίσης, ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ένα σημαντικό στοιχείο διατροφής που θα βοηθήσει την ανάπτυξη των φυτών.

- **Στον έλεγχο της ρύπανσης.** Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ζεόλιθοι σε πολλές εφαρμογές μπορούν να περιορίσουν τη ρύπανση. Οι περισσότερες από αυτές βασίζονται στην ικανότητα συγκεκριμένων ζεόλιθων να ανταλλάσουν εκλεκτικά κατιόντα σε ένυδρα διαλύματα. Σημαντικά πεδία εφαρμογών αποτελούν τα ραδιενεργά κατάλοιπα, οι ακαθαρσίες των υπονόμων, τα απόβλητα από τις γεωργικές εργασίες, η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  από συγκεντρώσεις αερίων, η παραγωγή οξυγόνου και τέλος οι εργασίες καθαρισμού και διάλυσης των πετρελαιοκηλίδων. Ο κλινοπτινόλιθος είναι εκλεκτικός στην απομάκρυνση των ραδιενεργών καισίου και στροντίου από τα χαμηλού βαθμού απόβλητα των πυρηνικών εγκαταστάσεων. Μετά την απομάκρυνση, τα ιόντα μπορούν να αποθηκευτούν στο ζεόλιθο ή να απομακρυνθούν με χημικά μέσα. Πολλοί προβλέπουν ότι οι ζεόλιθοι θα παίξουν σημαντικό ρόλο στην ασφαλή ανάπτυξη της χρήσης της ραδιενέργειας μιας και είναι φθηνότεροι από τις ρυτίνες που χρησιμοποιούνται ως τώρα. Επίσης, η απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$  και άλλων αερίων θα αποτελέσει μια πολύ σημαντική εφαρμογή για τους φυτικούς ζεόλιθους. Αν και το κόστος τους είναι υψηλό μερικοί μοντερνίτες και κλινοπτινόλιθοι είναι ικανοί να απορροφήσουν περισσότερα από 200 mg  $\text{SO}_2/\text{g}$  ζεόλιθου διευκολύνοντας έτσι την απομάκρυνση του  $\text{SO}_2$ . Η χρήση των ζεόλιθων σε αυτή την εφαρμογή είναι πολύ σημαντική γιατί επιτρέπει σε γαιάνθρακες με υψηλό περιεχόμενο σε S να χρησιμοποιηθούν στην παραγωγή ηλεκτρισμού. Τέλος, στη βιομηχανία ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων.

Ακόμα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται στο φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα.

- **Για τον καθαρισμό των υγρών.** Οι φυσικοί ζεόλιθοι και κυρίως ο κλινοπτινόλιθος χρησιμοποιήθηκαν για τον καθαρισμό και την επεξεργασία των λυμάτων από τις βιομηχανίες και τα ξενοδοχεία στην Ιαπωνία και τις Η.Π.Α. με εντυπωσιακά αποτελέσματα.
- **Στα οικοδομικά υλικά.** Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως συστατικό στο τσιμέντο και ως συστατικό χαμηλής αντοχής στα μονωτικά υλικά. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του πλεονάζοντος διοξειδίου του άνθρακα από ορισμένα φυσικά αέρια για την παραγωγή μεγαλύτερης θερμότητας κατά τη καύση τους. Ακόμα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό του αζώτου και του οξυγόνου στον αέρα. Ο αέρας μετά από το διαχωρισμό αυτό περιέχει 95 % οξυγόνο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί στα νοσοκομεία, στην επεξεργασία του νερού που θα χρησιμοποιηθεί για τον καθαρισμό των μετάλλων και στον αποχρωματισμό του χαρτοπολτού.
- **Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να δεσμεύουν με ιονταλλαγή τα ιόντα των βαρέων μετάλλων** όπως π.χ. του μόλυβδου, του χρωμίου, του χαλκού, του καδμίου, του μαγγανίου και να απομακρύνουν τους ρυπαντές αυτούς από βιομηχανικά και μεταλλευτικά απόβλητα. Μπορούν, επίσης, να δεσμεύουν πολύτιμα και ημιπολύτιμα μέταλλα όπως ο χρυσός και ο άργυρος.
- **Βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη.** Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται σε ποσότητες από 500 έως 1.000 κιλά το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5 % έως 10% στα μείγματα της ανθοκομίας.
- **Ως συνεργηστικό υλικό των χημικών λιπασμάτων** για την βραδεία αποδέσμευσή τους.
- Αναμεμιγμένος με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων ο ζεόλιθος **απορροφά τις οσμές.**

- Η προσθήκη ζεόλιθου σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους μπορεί να εμπλουτίσει το νερό σε οξυγόνο και **μειώνει το φαινόμενο του ευτροφισμού.**
- **Ως βελτιωτικό της διαύγειας του νερού.**
- **Στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών** (Εφημερίδα Καθημερινή, 08/04/06).

Να σημειωθεί ότι μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τον καθηγητή Γεωλογίας του Α.Π.Θ. Ανέστη Φιλιππίδη έδειξαν ότι η εφαρμογή του ορυκτού ζεόλιθου στον αγροτικό κάμπο της Θεσσαλονίκης είχε ευεργετικές ιδιότητες. Και αυτό γιατί τα αποτελέσματα έδειξαν ότι με την προσθήκη του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (ΕΛΦΥΖΕ) στα γεωργικά εδάφη βελτιώνεται το ριζικό σύστημα των φυτών και αυξάνεται η παραγωγή κατά 29 έως 57 % στο σιτάρι, κατά 34 % στο ρύζι, κατά 50 % στο καλαμπόκι και κατά 52 % στην ντομάτα. Μάλιστα, στην ντομάτα βελτιώθηκαν και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά της κατά 4 % στα διαλυτά στερεά, κατά 26 % στη βιταμίνη C και κατά 46 % στη συνεκτικότητα.

Ακόμη, με τη χρήση του ζεόλιθου παρατηρήθηκε ότι μειώθηκε η χρήση λιπασμάτων κατά 56 έως 100 % και η χρήση ύδατος άρδευσης κατά 33 έως 67%. Επίσης, αποτράπηκε η έκπλυση επιβλαβών ουσιών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, μειώθηκε ο ευτροφισμός των υδάτων και προστατεύτηκε η ποιότητα των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων.

Στην Ελλάδα, σε αντίθεση με άλλες χώρες όπως ΗΠΑ, Καναδάς, Ρουμανία, υπολογίζεται ότι χρησιμοποιούνται μόνο περί 20.000 τόνους ζεόλιθου το χρόνο ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση. Ο ζεόλιθος, σύμφωνα με τους επιστήμονες, είναι ένα πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοανταλλακτική ικανότητα. Εξαιτίας της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας έχει τη δυνατότητα να φιλτράρει το νερό «κρατώντας» μέταλλα και οργανικές ενώσεις γι' αυτό και τοποθετείται ευρέως σε φίλτρα καθαρισμού νερού.

Να σημειωθεί ότι αν ο ζεόλιθος βρεθεί σε υδάτινο περιβάλλον, μπορεί μέσα σε λίγο χρονικό διάστημα να μετατρέψει το pH σε ουδέτερο. Σε πειράματα που έγιναν στο παρελθόν διαπιστώθηκε ότι εάν ο ζεόλιθος είχε χρησιμοποιηθεί στην περίπτωση της Κορώνειας τότε η λίμνη θα σωζόταν. Μεταξύ άλλων η έρευνα κατέληξε ότι με τη χρήση του ζεόλιθου θα δεσμεύονταν οι επιβλαβείς ουσίες, οι αέριες φάσεις και τα βακτηρίδια. Επιπλέον θα βελτιωνόταν η διαύγεια του νερού, θα

ρυθμιζόταν η τιμή του pH του νερού σε ουδέτερο, θα εμπλουτιζόταν σε οξυγόνο το νερό και θα βελτιωνόταν κατά συνέπεια η διαβίωση των οργανισμών στο υδάτινο οικοσύστημα. Ο ζεόλιθος θα μπορούσε να επαναφέρει στο φυσιολογικό την οξύτητα του νερού της λίμνης, η οποία είναι πλέον έντονα αλκαλική.

Σε ότι αφορά την παραλίμνια ζώνη επρόκειτο να επέλθει βελτίωση των συνθηκών διαβίωσης και ανάπτυξης των οργανισμών και φυτών της ενώ σε περίπτωση που γινόταν κατεργασία των αστικών λυμάτων και των υγρών αποβλήτων με ζεόλιθο τότε τα νερά θα ήταν καθαρότερα πριν εισρεύσουν στη λίμνη.

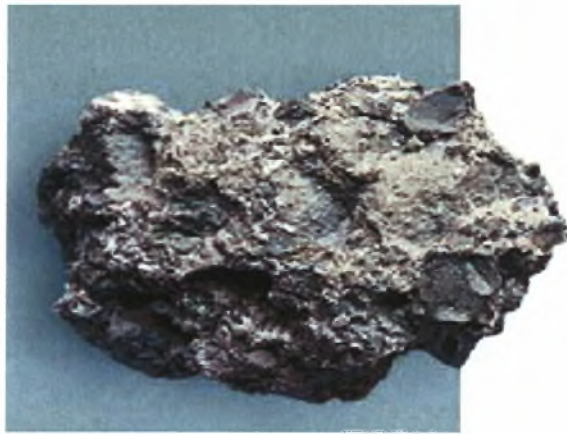
Όπως διαπιστώνει κανείς οι εφαρμογές των φυσικών ζεόλιθων είναι ενδιαφέρουσες. Συνεπώς, οι επενδύσεις είναι απαραίτητες και η ευκαιρία εδραίωσης των ζεόλιθων στο εμπόριο δεν πρέπει να χαθεί.

## 6. ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Ο μπεντονίτης (εικόνα 6.1) είναι πλαστική άργιλος που προέρχεται από την *in situ* μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας.

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα με κύριο συστατικό το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ( $\text{AlO}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80 %.

Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60–80 %), το υλικό χαρακτηρίζεται ως μπεντονιτική άργιλος. Ο μπεντονίτης πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Yoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε και άρχισε να εξορύσσεται.



Εικόνα 6.1. Το ορυκτό μπεντονίτης

Η ευρεία χρήση του ακατέργαστου ή κατεργασμένου μπεντονίτης οφείλεται στις παρακάτω χαρακτηριστικές του ιδιότητες:

- μεγάλη προσροφητική ικανότητα,
- υψηλή πλαστικότητα,
- δυνατότητα ιοντοανταλλαγής,
- θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα,
- δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό, κ.λ.π.

(<http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>).

Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει κύρια στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό τον μοντμοριλλονίτη όπως και στα άλλα συνυπάρχοντα ορυκτά της

ομάδας των σμεκτιτών μπαϊντελλίτη (beidellite), νοντρονίτη (nontronite), εκτορίτη (Li-hectorite) και σαπονίτη (saponite).

Ο μοντμοριλλονίτης και τα ορυκτά της ομάδας του χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται δηλαδή από δύο φύλλα τετραέδρων [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων Al<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup> ή Fe<sup>2+</sup> σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το Si<sup>4+</sup> του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ. από Al<sup>3+</sup> ή όταν το Al<sup>3+</sup> των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα π.χ. Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (California Earth Minerals Corp., 2003).

Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κυρίως Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά πολλά μόρια νερού τόσο στην επιφάνειά του όσο κυρίως και στο διαστρωματικό του χώρο (interlayer space) λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιξώδες αιώρημα.

**Πίνακας 6.1.** Χημικές αναλύσεις μοντμοριλλονίτη.

	1	2	3	4	5	6
SiO <sub>2</sub>	53.98	51.14	51.52	49.90	51.90	59.75
TiO <sub>2</sub>	0.08	-	0.48	-	0.23	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.97	19.76	17.15	20.23	18.61	24.41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.83	5.65	1.23	2.81	3.73
FeO	0.19	-	0.32	0.21	0.95	-
MnO	0.06	-	-	-	0.03	-
MgO	4.47	3.22	2.80	2.20	3.29	3.10
CaO	2.30	1.62	1.72	2.41	3.52	3.36
Na <sub>2</sub> O	0.13	0.11	0.15	0.25	0.64	-
K <sub>2</sub> O	0.12	0.04	0.85	0.06	1.59	1.44
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	9.12	7.99	8.55	8.84	6.05	3.93
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	13.06	14.81	11.22	14.58	10.40	-
Total	100.43	99.52	100.41	99.91	100.02	99.82

Όπως φαίνεται από διάφορες χημικές αναλύσεις (πίνακας 6.1), ο μοντμοριλλονίτης εκτός από το Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και το SiO<sub>2</sub>, περιέχει Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και MgO, εξ' αιτίας των υποκαταστάσεων που συμβαίνουν στο πλέγμα του. Περιέχει επίσης και K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O και CaO, δεδομένου ότι προσροφά τα αντίστοιχα κατιόντα προκειμένου



να εξουδετερωθεί η περίσσεια των αρνητικών φορτίων και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία (Mitchell and Soga, 2005).

Οι φυσικοί μπεντονίτες ανάλογα με το εάν το υπό ανταλλάξιμη μορφή επικρατούν κατιόν στο μοντιμοριλλονίτη είναι το  $\text{Ca}^{2+}$  ή το  $\text{Na}^{+}$  χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Τους νατριούχους μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες ή «Wyoming type», οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια  $\text{H}_2\text{O}$  οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- Τους ασβεστούχους μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι καλιούχοι μπεντονίτες) ή «μη διογκούμενους μπεντονίτες» ή «μεταμπεντονίτες», οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους. Δε διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Πίνακας 6.2.** Χημικές αναλύσεις φυσικών μπεντονιτών διαφόρων προελεύσεων

Σε ξηρό δείγμα	Η.Π.Α. Wyoming	Η.Π.Α. Mississippi	Ιταλία Ponze	Γερμανία Mossburg	Μήλος (Κώμια)	Μήλος (Τρογαλάς)
$\text{SiO}_2$	64.32	64.00	67.42	59.42	67.46	69.68
$\text{Al}_2\text{O}_3$	20.74	17.10	15.83	19.08	16.10	17.09
$\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$	3.49	4.70	0.88	4.64	3.60	2.16
$\text{TiO}_2$	0.14	-	-	0.26	0.26	0.20
$\text{CaO}$	0.52	1.50	2.64	2.14	2.62	0.96
$\text{MgO}$	2.30	3.80	1.09	4.72	1.40	2.18
$\text{Na}_2\text{O}$	2.59	0.20	0.30	0.08	0.72	0.44
$\text{H}_2\text{O}$	0.39	0.50	0.79	0.36	0.87	0.44
$\text{P}_2\text{O}_4$	0.01	-	-	ίχνη	ίχνη	ίχνη
$\text{SO}_3$	0.35	-	0.01	ίχνη	0.32	0.87
Απώλεια Πύρωσης	5.14	8.00	10.88	9.04	6.40	5.05
Σύνολο	99.99	99.80	99.84	99.74	99.75	100.09

Στον πίνακα 6.2 δίνονται οι χημικές αναλύσεις διαφόρων τύπων μπεντονίτη. Ο πρώτος τύπος, μπεντονίτης «Wyoming» των Η.Π.Α. χαρακτηρίζεται ως νατριούχος μπεντονίτης ( $\text{Na}_2\text{O}=2.59\%$ ,  $\text{CaO}=0.52\%$ ) ενώ όλοι οι άλλοι είναι ασβεστούχοι μπεντονίτες ( $\text{CaO}: 0.96-2.64\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O}: 0.08-0.72\%$ ).

Οι μπεντονίτες των οποίων η περιεκτικότητα σε  $\text{Ca}$ , κυρίως, αλλά και σε ανταλλάξιμο  $\text{Mg}$ , είναι υψηλή ενώ αντίθετα η περιεκτικότητά τους σε  $\text{Na}$  είναι

χαμηλή χαρακτηρίζονται ως «μπεντονίτες κατώτερης ποιότητας» (low-grade bentonites).

Η ορυκτολογική σύσταση του μπεντονίτη προσδιορίζεται με πολωτικό μικροσκόπιο, με μεθόδους ακτίνων Χ, με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, με διαφορική θερμική ανάλυση (D.T.A.), με χρωματογραφικές μεθόδους, κ.λ.π..

Ο βαθμός διόγκωσης εκτιμάται βάζοντας 2 g ξηρού και κονιοποιημένου μπεντονίτη σε 100 ml H<sub>2</sub>O σε ένα ειδικά βαθμολογημένο σωλήνα και διαβάζοντας τον όγκο μετά τη διόγκωση.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κιτρινοπράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe<sup>3+</sup>) ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από δέκα μέτρα το χρώμα γίνεται μπλε ή πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe<sup>2+</sup>). Επειδή η οξείδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο ή πράσινο χρώμα.

Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη όπως επίσης και η ποιότητά του.

Ο μπεντονίτης συνήθως εξορύσσεται από υπαίθρια λατομεία. Αρκετές φορές εξορύσσεται και με υπόγεια έργα όπως στις Η.Π.Α, στην Αγγλία, κ.λ.π..

Στη συνέχεια, υφίσταται φρύξη στους 80 °C και κονιοποίηση. Ο κονιοποιημένος μπεντονίτης μεταφέρεται σε πλαστικούς σάκους για να αποφευχθεί η απορρόφηση υγρασίας.

Η μεταφορά δια θαλάσσης του ελληνικού μπεντονίτη στον ανατολικό Καναδά, όπου χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του σιδηρομεταλλεύματος σε «pellets» είναι οικονομικά περισσότερο συμφέρουσα από τη μεταφορά του σιδηροδρομικά από το πολύ πιο κοντινό Wyoming των Η.Π.Α.. Γι' αυτό σήμερα οι έρευνες για μπεντονίτη γίνονται κοντά σε λιμάνια σε όλες τις ηπείρους.

## 6.1 Χρήσεις

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, στη διήθηση, στον καθαρισμό και στον αποχρωματισμό του πετρελαίου.

Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 % από υλικό με διάμετρο κόκκων



μικρότερο των 0.0005 mm (0.5 μm). Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξ αιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρήματα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης.

Στις Η.Π.Α. το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπεντονίτη και το 10 % του ασβεστούχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud) εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας χρησιμοποιείται ο σπηιόλιθος ( $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ) επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Επίσης, το ορυκτό μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως και στη γεωργία για την αποκατάσταση των επιβαρυνμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα (Cu, Zn, Cr, Cd, Mn, κ.α.). Ο μπεντονίτης παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα για τη δέσμευση βαρέων μετάλλων λόγω της ιδιότητας του να παρουσιάζει ενεργή επιφάνεια και πορώδες στο οποίο μπορούν να προσροφηθούν κατιόντα και ανιόντα. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του μπεντονίτη είναι τα εναλλάξιμα κατιόντα τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα όπως βαρέα μέταλλα με ιοντοεναλλαγή.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης λόγω της θιξοτροπίας του.

Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος).

Επίσης, στη βιομηχανία χυτηρίων ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται σαν συνδετική ύλη για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα (<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση του μπεντονίτη στην απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων (removal of radioactive waste). Λόγω της πυροσυσσωμάτωσης (sintering) που παρουσιάζει ο μοντμοριλλονίτης κατά την πύρωση στους 900 °C – 1000 °C χάνει την ιοντοανταλλακτική του ικανότητα και

έτσι συγκρατεί σταθερά τα ραδιενεργά κατιόντα, τα οποία έχει προσλάβει λόγω ιοντοανταλλαγής σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Επιπλέον, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται στην ταφή των ραδιενεργών αποβλήτων. Αυτή η χρήση του μπεντονίτη οφείλεται κυρίως:

1. Στην πλαστική παραμόρφωση την οποία παρουσιάζει με την οποία εμποδίζεται η μετάδοση υπερβολικών πιέσεων στα δοχεία με τα ραδιενεργά απόβλητα.
2. Στην υδατοστεγανότητα του. Η υδατοστεγανότητα του μπεντονίτη περιορίζει την προσβολή των δοχείων που περιέχουν τα ραδιενεργά απόβλητα από το νερό για πάνω από 1000 χρόνια (η τοξικότητα των αποβλήτων ελαττώνεται στο 1 % της αρχικής τους τιμής).
3. Στην ιοντοανταλλακτική του ικανότητα. Λόγω της ιοντοανταλλακτικής του ικανότητας αυξάνεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε οι ραδιενεργές ουσίες να διασχίσουν το στρώμα του μπεντονίτη (από 104 χρόνια σε 106 χρόνια). Έτσι, η τοξικότητα των περιεχομένων αποβλήτων μετά παρέλευση χρονικού διαστήματος 10000 ετών αντιστοιχεί σ' αυτή των φυσικών κοιτασμάτων.

Ο μπεντονίτης επίσης χρησιμοποιείται:

- Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις,
- Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- Στη χαρτοποιία.
- Στη σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά και
- Ως μαλακτικό σε απολυμαντικά
- Στην κεραμική δε μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5 % προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη περίπου 0,5 % προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά και την αντοχή αυτών. Ακόμα, η μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα

του δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα.

- Ως προσροφητικό για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και για την προσρόφηση των προσθέτων στα προϊόντα.
- Ως καταλύτης σε χημικές αντιδράσεις.
- Ως σταθεροποιητικό του αναμορφωμένου εδάφους και ως πηγή αποθήκευσης των θρεπτικών συστατικών και της υγρασίας

(<http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>).

Η παγκόσμια παραγωγή του μπεντονίτη το 2003 ήταν 12.000.000 τόνοι. Η χώρα με τη μεγαλύτερη παραγωγή μπεντονίτη είναι οι Η.Π.Α. με την Ελλάδα να ακολουθεί. Η Ευρώπη έχει το 30,7 % της παγκόσμιας παραγωγής μπεντονίτη με την Ελλάδα να παράγει το 32,5 % της συνολικής παραγωγής στην Ευρωπαϊκή Ένωση.

## 8. ΜΑΡΟΥΛΙ

### 8.1 Γενικά για το φυτό

Το μαρούλι (*Lactuca sativa*) είναι ετήσιο, ποώδες φυτό. Είναι φυτό γρήγορης ανάπτυξης. Ανήκει στην υποοικογένεια *Lactucoideae* της μεγάλης οικογένειας των Σύνθετων (*Compositae*). Καλλιεργείται από τους Ρωμαϊκούς χρόνους και η προέλευση του δεν είναι γνωστή. Το μαρούλι, με τη μορφή που καλλιεργείται σήμερα, θεωρείται ότι προέρχεται από το άγριο μαρούλι που απαντάται σε πολλές περιοχές της Ευρώπης.

Στην Ελλάδα το μαρούλι καλλιεργείται όλο το χρόνο αλλά κυρίως από νωρίς το φθινόπωρο μέχρι αργά την άνοιξη. Η ρίζα του είναι πασσαλώδης με μήκος έως μισό μέτρο. Τα φύλλα του βγαίνουν από το βλαστό που είναι κοντός χρώματος ανοιχτοπράσινου ή βαθυπράσινου. Η άνθιση του μαρουλιού γίνεται σταδιακά και οι καρποί του βγαίνουν 10-15 μέρες μετά την άνθηση. Τα μαρούλια πολλαπλασιάζονται με σπόρο. Η σπορά γίνεται σε φυτώρια ή σπορεία και σε 15 περίπου μέρες τα φυτάρια είναι έτοιμα για μεταφύτευση.

Ευδοκίμει σε δροσερές θερμοκρασίες και δεν αντέχει στη ζέστη. Στην Ελλάδα καλλιεργείται από το φθινόπωρο μέχρι την άνοιξη. Το καλοκαίρι καλλιεργείται σε ψυχρότερα κλίματα. Για την επιτυχία στην καλλιέργεια πρέπει να υπάρχει αρκετή εδαφική υγρασία, καλός φωτισμός και δροσερές νύχτες.

Το μαρούλι περιέχει διάφορες βιταμίνες (A, B, C και E) αλλά και υψηλά ποσοστά ασβεστίου που είναι απαραίτητα για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ακόμα, θεωρείται ότι τα φύλλα και οι βλαστοί του μαρουλιού περιέχουν ένα γαλακτώδη χυμό που έχει φαρμακευτικές ιδιότητες (παυσίπονες αλλά και ναρκωτικές).

Το μαρούλι τρώγεται ωμό, σκέτο ή σε σαλάτες αλλά και μαγειρεμένο με κρέας (φρικασέ).

Οι Η.Π.Α. έχουν τη μεγαλύτερη παραγωγή στον κόσμο, ακολουθούν η Κίνα, η Ισπανία και ο Καναδάς. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται 19.000 στρέμματα περίπου και η ετήσια παραγωγή φτάνει τους 25.000 τόνους.



## 8.2 Ποικιλίες του μαρουλιού

Τα μαρούλια είναι λεία, στρογγυλά ή κατσαρά. Υπάρχουν πάρα πολλές ποικιλίες μαρουλιού που μπορούν να διακριθούν σε τέσσερις βοτανικές ποικιλίες, τις παρακάτω:

- Ο φυλλώδης τύπος, στον οποίο τα φύλλα σχηματίζονται σαν ρόδα και δεν έχουν κεφαλή. Φύονται κατά δεκάδες και ανανεώνονται όταν τα πρώτα φύλλα κοπούν. Είναι κατσαρά ή μοιάζουν με της βελανιδιάς. Το χρώμα τους είναι πράσινο, ανοιχτό πράσινο ή και κόκκινο. Στον τύπο αυτό ανήκουν οι ποικιλίες σαλάτες Νεαπόλεως, αντιδομάρουλα και τα κοινά μαρούλια.
- Ο κεφαλωτός τύπος, με παχιά, μαλακά φύλλα που σχηματίζουν μία συμπαγή κεφαλή. Οι ποικιλίες εδώ είναι τα κόκκινα κλειστά μαρούλια, Μπατάβια, Σαλαμάνδρα, Νιού Γιορκ Ιμπέριαλ και άλλες.
- Ο τύπος μαρουλιού-σπαραγγιού με στενά φύλλα και παχύ σαρκώδη βλαστό. Οι ποικιλίες αυτού του τύπου καλλιεργούνται στην Ασία κυρίως για τους βλαστούς τους.
- Ο τύπος ρωμάνο με λεία σκληρά και ανορθωμένα φύλλα που σχηματίζουν ψηλή κεφαλή. Έχουν πολύ λεπτή γεύση και η υφή τους είναι τραγανή. Εδώ έχουμε τις ποικιλίες Σκουροπράσινο, λευκό Παρισιού και Κωνσταντινούπολης.

(<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>).

## 8.3 Καλλιεργητικές απαιτήσεις

**Θερμοκρασία – Φωτισμός.** Η άριστη θερμοκρασία για τη βλάστηση των σπόρων είναι μεταξύ 15 – 21 °C. Το μαρούλι γενικά είναι φυτό ψυχρής εποχής και μπορεί να αντέξει και σε χαμηλές θερμοκρασίες, δηλαδή έως -5 °C. Ο φωτισμός είναι πολύ σημαντικός παράγοντας για τη βλάστηση των σπόρων καθώς και για την περαιτέρω ανάπτυξη του. Στην Ελλάδα, ο φωτισμός δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα ανάπτυξης του φυτού λόγω της μεγάλης ηλιοφάνειας καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου, γι' αυτό και δεν χρειάζεται επιπλέον τεχνητός φωτισμός.

**Έδαφος – Πότισμα.** Το μαρούλι έχει υψηλές απαιτήσεις στο έδαφος. Επομένως, χρειάζεται εδάφη πολύ γόνιμα, πλούσια σε θρεπτικά στοιχεία, με καλή αποστράγγιση και πλούσια σε οργανική ουσία. Τα πιο κατάλληλα εδάφη για την καλλιέργεια του μαρουλιού είναι τα αμμοπηλώδη. Το λαχανικό αυτό δεν ανέχεται τα εδάφη με μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων γιατί προκαλεί καθυστέρηση στην ανάπτυξη του φυτού και υποβάθμιση της ποιότητας των φύλλων. Λόγω του επιφανειακού ριζώματος του μαρουλιού η συχνότητα των ποτισμάτων του πρέπει να είναι τακτική με μικρές ποσότητες νερού. Με αυτό τον τρόπο παραμένει συνεχώς υγρό το επιφανειακό έδαφος που είναι αναγκαίο για την καλύτερη ανάπτυξη του φυτού.

**Λίπανση.** Το μαρούλι, όπως έχει ήδη αναφερθεί παραπάνω, έχει μεγάλες απαιτήσεις σε θρεπτικά στοιχεία. Προτεινόμενο λίπασμα για την καλλιέργεια του μαρουλιού είναι το «Οικολογικό λίπασμα» της εταιρείας ΒΙΟΦΥΤ.

**Εχθροί – Ασθένειες.** Οι σημαντικότερες ασθένειες που προσβάλουν το μαρούλι είναι ο περονόσπορος, το ωίδιο, η αλτερναρίωση και οι σήψεις λαιμού. Τα κυριότερα έντομα που προκαλούν προβλήματα στην καλλιέργεια είναι: οι αφίδες, ο αλευρώδης, οι θρίπες, τα σαλιγκάρια, κ.α.

(<http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>).

## 10. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 10.1 Πείραμα

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε τα έτη 2008 και 2009 στο Εργαστήριο Εδαφολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και σε φυτοδοχεία στο θερμοκήπιο της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Φυτόκο.

Σκοπός της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη πέντε εδαφοβελτιωτικών γκαιτίτη (G), γκαιτίτη-ζεόλιθου κίτρινου-1 (Z-G-1), γκαιτίτη-ζεόλιθου κόκκινου (Z-G-2), μπεντονίτη (B) και ζεόλιθου (Z) στην αποκατάσταση επιβαρυνμένων εδαφών με χαλκό και η επίδραση αυτών στην καλλιέργεια του φυτού του μαρουλιού σε εδάφη επιβαρυνμένα με χαλκό.

Όσον αφορά τη μελέτη της προσρόφησης του χαλκού από τα παραπάνω εδαφοβελτιωτικά πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις τόσο στο εργαστήριο όσο και στο θερμοκήπιο. Και στις δύο μελέτες χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι εδαφών CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8. Οι συγκεντρώσεις χαλκού που χρησιμοποιήθηκαν

1. για το πείραμα στο εργαστήριο ήταν 6000  $\mu\text{g Cu}$  και
2. για τη μελέτη της επίδρασης των παραπάνω εδαφοβελτιωτικών στην καλλιέργεια του φυτού του μαρουλιού σε εδάφη επιβαρυνμένα με χαλκό εφαρμόστηκε η συγκέντρωση των 30  $\text{mg Cu/kg}$  εδάφους και των 300  $\text{mg Cu/kg}$  εδάφους.

Η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια του πειράματος (καλοκαίρι 2009) στο θερμοκήπιο κυμαινόταν μεταξύ 25 – 35 °C.

Ο χαλκός που εφαρμόστηκε τόσο για το πείραμα στο εργαστήριο όσο και για το πείραμα στο θερμοκήπιο είχε τη μορφή  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Στο εργαστήριο, το πείραμα για τη μελέτη της αποκατάστασης επιβαρυνμένων εδαφών με χαλκό περιλάμβανε πέντε εδαφοβελτιωτικά, τρεις τύπους εδαφών, δύο συγκεντρώσεις χαλκού, δύο συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών, τέσσερις διαφορετικές αναλογίες εδάφους και τρεις επαναλήψεις.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε πείραμα μελέτης της επίδρασης των παραπάνω εδαφοβελτιωτικών στην καλλιέργεια του φυτού του μαρουλιού σε εδάφη επιβαρυνμένα από χαλκό. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι εδαφών CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8.



## 10.2 Εργαστήριο

Όπως αναφέραμε τα εδάφη προερχόταν από περιοχές των Τρικάλων και ήταν αλκαλικά.

Το πείραμα στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε ως εξής:

Από κάθε κατηγορία εδάφους προστέθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml 0, 2, 4, 10 και 20 g εδάφους αντίστοιχα. Στη συνέχεια προστέθηκαν 0 και 0,2 g από το κάθε εδαφοβελτιωτικό (τα εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν πέντε). Τέλος, προστέθηκε υδατικό διάλυμα χαλκού 0 και 6000  $\mu\text{g Cu}/0,2 \text{ g}$  εδαφοβελτιωτικού. Ο τελικός όγκος του διαλύματος σε κάθε πλαστικό φιαλίδιο των 100 ml ήταν τα 51,5 ml. Άρα τα φιαλίδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: πέντε εδαφοβελτιωτικά x τρεις τύπους εδαφών x δύο συγκεντρώσεις χαλκού x δύο συγκεντρώσεις εδαφοβελτιωτικών x τέσσερις διαφορετικές αναλογίες εδάφους x τρεις επαναλήψεις. Συνολικά 720 μεταχειρίσεις.

Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν για ανακίνηση επί πέντε ημέρες και στη συνέχεια αφού φυγοκεντρήθηκαν, διηθήθηκαν και στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του χαλκού με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης.

Η διαφορά της ποσότητας του χαλκού μεταξύ αυτής που προστέθηκε αρχικά και αυτής που βρέθηκε στο διήθημα δίνει την ποσότητα σε  $\mu\text{g Cu}$  που προσροφήθηκαν ανά 0,2 g εδαφοβελτιωτικού αλλά και από 2, 4, 10 και 20 g χώματος.

## 10.3 Θερμοκήπιο

Το πείραμα στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε και στους τρεις τύπους εδαφών CL με  $\text{pH}=8,0$ , SL με  $\text{pH}=8,0$ , LS με  $\text{pH}=8,8$ . Οι συγκεντρώσεις του χαλκού που εφαρμόστηκαν και στα τρία εδάφη ήταν οι εξής:

- Στο μάρτυρα συγκέντρωση Cu 30 mg Cu/kg εδάφους και 300 mg/kg εδάφους.
- Στα φυτοδοχεία που χρησιμοποιήθηκαν τα εδαφοβελτιωτικά γκαϊτίτης, Z-G-1 και Z-G-2εφαρμόστηκε η συγκέντρωση των 30 mg Cu/kg εδάφους και ποσότητα από τα παραπάνω εδαφοβελτιωτικά 1 g.

- Στα φυτοδοχεία που χρησιμοποιήθηκαν τα εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθος και μπεντονίτης εφαρμόστηκε η συγκέντρωση των 300 mg/kg εδάφους και ποσότητα 10 g από τα προαναφερθέντα εδαφοβελτιωτικά.

Το πείραμα στο θερμοκήπιο πραγματοποιήθηκε σε τρεις επαναλήψεις. Το πειραματικό σχέδιο της μελέτης στο θερμοκήπιο φαίνεται στους παρακάτω Πίνακες, (Πίνακες 10.3.1, 10.3.2 και 10.3.3).

Πίνακας 10.3.1. Πειραματικό σχέδιο του πειράματος στο θερμοκήπιο (1<sup>η</sup> επανάληψη)

1 <sup>η</sup> ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ		
1 g Z- G κιτρ 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κιτρ 1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κιτρ 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 g Z- G κοκ 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κοκ 1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κοκ 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 g G 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g G 1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g G 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
10 g Z 1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g Z 1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g Z 1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
10 g μπεντονίτης 1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g μπεντονίτης 1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g μπεντονίτης 1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού

Πίνακας 10.3.2. Πειραματικό σχέδιο του πειράματος στο θερμοκήπιο (2<sup>η</sup> επανάληψη)

2 <sup>η</sup> ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ		
1 g Z- G κιτρ 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κιτρ 1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κιτρ 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
10 g Z 1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g Z 1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g Z 1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
10 g μπεντονίτης 1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g μπεντονίτης 1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g μπεντονίτης 1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 g Z- G κοκ 1kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κοκ 1kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κοκ 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 g G 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g G 1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g G 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού

Πίνακας 10.3.3. Πειραματικό σχέδιο του πειράματος στο θερμοκήπιο (3<sup>η</sup> επανάληψη)

3 <sup>η</sup> ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ		
1 g G 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g G 1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g G 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
10 g μπεντονίτης 1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g μπεντονίτης 1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g μπεντονίτης 1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
10 g Z 1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g Z 1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	10 g Z 1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 g Z- G κοκ 1kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κοκ 1kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κοκ 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 g Z- G κιτρ 1 kg CL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κιτρ 1kg SL 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 g Z- G κιτρ 1 kg LS 30 mg Cu Φυτό μαρουλιού
1 kg CL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg SL 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού	1 kg LS 300 mg Cu Φυτό μαρουλιού

## 10.4 Υλικά προσρόφησης

### 10.4.1. Γκαιτίτης

#### 10.4.1.1. Παρασκευή γκαιτίτη

Για την παρασκευή του γκαιτίτη χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω μέθοδος. Αρχικά παρασκευάστηκαν τα παρακάτω διαλύματα:

- A) 1 M νιτρικού σιδήρου, το οποίο παρασκευάζεται διαλύοντας ένυδρο νιτρικό σίδηρο,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , σε δισαπεσταγμένο νερό .
- B) 5 M KOH.

Από το διάλυμα A λαμβάνονται 50 ml και τοποθετούνται σε φιάλη από πολυαιθυλένιο χωρητικότητας ενός λίτρου και εν συνεχεία προστίθενται γρήγορα 90 ml από το διάλυμα B. αμέσως εμφανίζεται κεραμέρυθρο ίζημα. Η φιάλη συμπληρώνεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή (συμπλήρωση του ενός λίτρου) και αφήνεται στους 70 °C για εξήντα ώρες. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου το καστανέρυθρο ίζημα του σιδηρο-υδρίτη μετατρέπεται σε ένα συμπαγές ωχροκίτρινο ίζημα οξειδίου του σιδήρου.

Στη συνέχεια, το ίζημα αυτό διηθείται και στη συνέχεια ξεπλένεται με δισαπεσταγμένο νερό μέχρις ότου το νερό που διηθείται να είναι εντελώς καθαρό. Το στερεό που προκύπτει από τη διήθηση αφήνεται να στεγνώσει και στη συνέχεια ομογενοποιείται με τη χρήση γουδιού. Το τελικό προϊόν είναι ένα λεπτόκοκκο υλικό με ωχροκίτρινο χρώμα.

## 10.5 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος και προήλθε από το ορυκτό κλινοπτινόλιθο. Είχε χρώμα γκρι – γαλάζιο και ήταν σε μορφή πούδρας.

## 10.6 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα αγοράσθηκε έτοιμος. Είχε χρώμα λευκό και ήταν σε μορφή πούδρας.



10.7 Προετοιμασία του εδάφους

Το χώμα συλλέχθηκε από τα χωριά Διαλεχτό και Περδικοράχη Τρικάλων με διαφορετική κοκκομετρική σύσταση (μηχανική σύσταση) για την κάλυψη των αναγκών του πειράματος. Δεν πραγματοποιήθηκε καμία λίπανση διότι όπως προέκυψε από την εδαφολογική ανάλυση τα κύρια θρεπτικά στοιχεία (N, P, K) βρισκόταν σε επάρκεια για την ανάπτυξη των καλλιεργειών. Μερικά εδαφολογικά χαρακτηριστικά με τις τιμές τους των τριών εδαφών φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα (Πίνακας 10.7.1).

Πίνακας 10.7.1. Μερικά εδαφολογικά χαρακτηριστικά των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν

Μηχανική Σύσταση	CL	SL	LS
pH	8	8	8,8
Αγωγιμότητα (Ms/cm)	101,2	70,78	83,2
Cu (mg/kg εδάφους)	180,3	129,9	81,7

10.8 Ενσωμάτωση των εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος

Η απαιτούμενη ποσότητα εδαφοβελτιωτικών προστέθηκε στο έδαφος με τη στερεή μορφή τους. Η ενσωμάτωση των εδαφοβελτιωτικών στο έδαφος γινόταν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται παρακάτω: αρχικά ζυγίσαμε τις ποσότητες των εδαφοβελτιωτικών. Σε όποια φυτοδοχεία τοποθετήσαμε τα εδαφοβελτιωτικά γκαϊτίτη, Z-G-1 και Z-G-2 ζυγίσαμε και τοποθετήσαμε σ’ αυτά 1 g από τις ουσίες αυτές. Αντίθετα, σε όποια φυτοδοχεία τοποθετήσαμε τα εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθο και μπεντονίτη ζυγίσαμε και τοποθετήσαμε σ’ αυτά 10 g από τις ουσίες αυτές. Έπειτα, η ποσότητα χώματος που περιεχόταν σε κάθε φυτοδοχείο (περίπου 1 kg) όπως και η ποσότητα των εδαφοβελτιωτικών απλωνόταν πάνω σε φύλλο πλαστικού. Στη συνέχεια, το εδαφοβελτιωτικό και το χώμα μεταφερόταν με προσοχή (για τον περιορισμό στο ελάχιστο των απωλειών) σε πλαστική σακούλα και ακολουθούσε ανακίνηση για πέντε λεπτά της ώρας ώστε να



επιτευχθεί ομοιόμορφη ενσωμάτωση του εδαφοβελτιωτικού. Τέλος, το χώμα μεταφερόταν στο φυτοδοχείο με κατάλληλο κωδικό για την παρακολούθησή του.

## 10.9 Διάλυμα χαλκού

**Για το πείραμα στο εργαστήριο:**

- **Διάλυμα I (4000μg Cu/ml).** Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προσθέτουμε 15,22 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Στη συνέχεια συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό.

**Για το πείραμα στο θερμοκήπιο:**

- **Διάλυμα II (300μg Cu/ml).** Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προσθέτουμε 1,141 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Στη συνέχεια συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό
- **Διάλυμα II (3000μg Cu/ml).** Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml προσθέτουμε 11,41 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Στη συνέχεια συμπληρώνουμε μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό.

## 10.10 Ενσωμάτωση του χαλκού στο έδαφος

Σε κάθε φυτοδοχείο προστέθηκε ένα κιλό εδάφους κατόπιν προστέθηκαν 100 ml από το διάλυμα I ή II με προσοχή καλύπτοντας όλη την επιφάνεια του εδάφους ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις των 30 και 300 mg Cu/kg εδάφους.

## 10.11 Μεταφύτευση

Η μεταφύτευση έγινε στις 20/5/2009. Σε κάθε φυτοδοχείο μεταφυτεύτηκε ένα φυτό μαρουλιού. Τα φυτοδοχεία ήταν χωρητικότητας ενός κιλού χώματος.

## 10.12 Μετρήσεις

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στις 40 ημέρες μετά τη μεταφύτευση και αφορούσαν:

- Ύψος φυτών
- Χλωρό βάρος φυτών
- Ξηρό βάρος φυτών
- Συγκέντρωση χαλκού στο φυτό
- Συγκέντρωση διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος

Συγκεκριμένα:

**Ύψος φυτών.** Η μέτρηση του ύψους των φυτών αφορούσε την απόσταση του φυτού από το σημείο εξόδου από το έδαφος ως το ακραίο μερίστωμά του. Οι μετρήσεις γινόταν με εκατοστόμετρο.

**Χλωρό βάρος φυτών (υπέργειου και υπόγειου φυτικού τμήματος).** Αρχικά γινόταν εξαγωγή του φυτού από το φυτοδοχείο. Αυτό πραγματοποιούνταν με συνεχή ροή απιονισμένου νερού ώστε να απομακρυνθεί το χώμα και στη συνέχεια ακολουθούσε προσεκτικά η εξαγωγή του ριζικού συστήματος. Έπειτα, τα φυτά τοποθετούνταν σε χάρτινη επιφάνεια προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια υγρασίας. Τέλος, γινόταν η ζύγισή τους σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου (g).

**Ξηρό βάρος φυτών (υπέργειου και υπόγειου φυτικού τμήματος).** Τα χλωρά τμήματα μετά τη ζύγισή τους τοποθετούνταν σε χαρτοσακούλες οι οποίες με τη σειρά τους τοποθετούνταν σε πυριαντήριο στους 78 °C για 24 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία. Μετά το πέρας της διαδικασίας της ξήρανσης ακολουθούσε η ζύγισή τους σε ζυγό ακριβείας τριών δεκαδικών ψηφίων του γραμμαρίου (g).

**Άλεση των φύλλων.** Η άλεση των φύλλων γίνεται με ειδικούς μύλους, από ανοξείδωτο υλικό. Στην περίπτωση μας, όπου θέλουμε να προσδιορίσουμε βαρέα μέταλλα χρησιμοποιήσαμε πλαστικά εξαρτήματα στους μύλους άλεσης, αποφεύγοντας έτσι τις μολύνσεις των δειγμάτων με βαρέα μέταλλα που προέρχονται από το δοχείο άλεσης. Στη συνέχεια ακολούθησε κοσκίνισμα της φυτικής ύλης με πλαστικά κόσκινα.

**Συγκέντρωση χαλκού στο φυτό.** Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χαλκού στο φυτό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ξηράς διπλής καύσης και η συγκέντρωση του χαλκού μετρήθηκε στην ατομική απορρόφηση αφού πρώτα έγινε η άλεση του δείγματος (των φύλλων) με τη χρήση ειδικού μύλου προς αποφυγή οποιαδήποτε επιβάρυνσης του δείγματος.

### **10.13 Καθαρισμός των υάλινων σκευών**

Όσον αφορά τον καθαρισμό των υάλινων σκευών, όλα τα υάλινα σκεύη τα οποία χρησιμοποιούνται για τις αναλύσεις πλένονται αρχικά με αραιό διάλυμα απορρυπαντικού και ύδωρ από το δίκτυο ύδρευσης. Κατόπιν, παραμένουν για τουλάχιστον 6 ώρες σε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  συγκέντρωσης 0,5 M και στην συνέχεια ξεπλένονται για μισή ώρα με απεσταγμένο νερό.

### **10.14 Εκχύλιση – πέψη φυτικών δειγμάτων**

Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ξηράς διπλής καύσης στους 520 °C (DRY ASHING PROSEDURE). Λόγω της μικρής βιομάζας των φυτών του μαρουλιού τοποθετήσαμε ολοκληρή την ποσότητα του φυτού – ξηρό βάρος σε κάψες από πορσελάνη. Κατόπιν, οι κάψες τοποθετήθηκαν για 24 ώρες στο φούρνο στους 520 °C. Όταν συμπληρώθηκε ο χρόνος καύσης των δειγμάτων βγάλαμε τις κάψες από το φούρνο και αφού κρύωσαν προσθέσαμε σ' αυτές ελάχιστο απεσταγμένο νερό για να εμποδιστεί η διαφυγή της φυτικής ύλης που βρίσκεται με τη μορφή σκόνης. Στη συνέχεια, μεταφέραμε τις κάψες στον απαγωγό και προσθέσαμε 5 ml διαλύματος 2 N HCl. Ακολούθησε διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml με ηθμό SS (N589<sup>0</sup>, 125 mm ashless – blue ribbon) και κάθε κάψα ξεπλύθηκε δύο φορές με απεσταγμένο νερό. Αφού οι ηθμοί στέγνωσαν, διπλώθηκαν και μεταφέρθηκαν στις αντίστοιχες κάψες. Έπειτα, οι κάψες μαζί με τους ηθμούς τοποθετήθηκαν στο πυριαντήριο στους 105 °C για 24 ώρες. Όταν συμπληρώθηκε ο χρόνος καύσης των δειγμάτων επαναλήφθηκαν οι διαδικασίες της πρώτης καύσης (ελάχιστο απεσταγμένο νερό, υδροχλωρικό οξύ) και διηθήθηκαν με καινούριο ηθμό στις ίδιες φιάλες ξεπλένοντας καλά τις κάψες με απεσταγμένο νερό.

Στη συνέχεια, συμπληρώθηκαν οι ογκομετρικές φιάλες με απεσταγμένο νερό μέχρι τη χαραγή και μεταφέρθηκε το διήθημα αυτό σε πλαστικά μπουκαλάκια των

100 ml. Το διήθημα αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί όχι μόνο για τον προσδιορισμό του χαλκού στο φυτό αλλά και για όλες τις αναλύσεις. Τέλος, το διήθημα χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του χαλκού με την Ατομική Απορρόφηση.

#### **10.15 Συγκέντρωση διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος**

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος πέψης με Aqua Regia (Βασιλικό ύδωρ) και η συγκέντρωση του χαλκού μετρήθηκε με την τεχνική της ατομικής απορρόφησης.

#### **10.16 Προσδιορισμός της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος μετά από εκχύλιση με Aqua Regia**

Η μέθοδος που χρησιμοποιήσαμε για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαθέσιμου εδαφικού χαλκού είναι η Aqua Regia (Βασιλικό ύδωρ). Τα χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια ήταν όλα αναλυτικώς καθαρά του οίκου Merck. Για την αποφυγή των πιθανών αναλυτικών σφαλμάτων σε όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε το αντίστοιχο τυφλό δείγμα.

Τα αντιδραστήρια και τα όργανα που χρησιμοποιήσαμε καθ' όλη τη διάρκεια της μεθόδου είναι τα ακόλουθα:

- Απεσταγμένο νερό, το οποίο προηγουμένως έχει απιονιστεί.
- Διάλυμα HCl 12 M και πυκνότητας  $\rho = 1,19 \text{ g ml}^{-1}$  (εμπορίου).
- Διάλυμα HCl 6 M, το οποίο παρασκευάζεται με αραίωση του ανωτέρω διαλύματος με αναλογία 1:1.
- Διάλυμα HNO<sub>3</sub> 15,8 M και πυκνότητας  $\rho = 1,42 \text{ g ml}^{-1}$  (εμπορίου).
- Διάλυμα HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 5 M, το οποίο παρασκευάζεται με διάλυση 32 ml του διαλύματος HNO<sub>3</sub> 15,8 M σε ογκομετρική φιάλη του 1L και συμπλήρωση μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό.
- Μύλος άλεσης. Χρησιμοποιείται μύλος, του οίκου Gerhard, ο οποίος μπορεί να αλέσει αεροξηραθέντα εδάφη και ιζήματα με διάμετρο μικρότερη από 150  $\mu\text{m}$ , χωρίς να επιμολύνει το δείγμα με τα προς προσδιορισμό μέταλλα.

- Κόσκινο διαμέτρου 0,150 mm, κατασκευασμένο από πλαστική ύλη, πχ. Nylon.
- Κλειστό σύστημα πέψης οκτώ θέσεων με ελεγχόμενο σύστημα βρασμού του Οίκου Gerhard.
- Χωνί διήθησης διαμέτρου περίπου 110 cm.
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL.
- Διηθητικό χαρτί Τύπου Whatmann No. 42.
- Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης με εξάρτημα Φλόγας και Φούρνου Γραφίτη Perkin Elmer 3300.

#### **10.16 Μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος Aqua Regia (Βασιλικό ύδωρ)**

Ζυγίσαμε 3 g ( $\pm 0,001$ ) ομογενοποιημένου εδαφικού δείγματος, το οποίο προηγουμένως είχε ξηρανθεί για 24h στους 105 °C. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα στους ειδικούς σωλήνες πέψης σχήματος U και κατόπιν προσθέσαμε 21 ml διαλύματος 12 N HCl και 7 ml διαλύματος HNO<sub>3</sub> 15,8 M (αναλογία 3:1). Οι σωλήνες σχήματος U παρέμειναν στο ειδικό στατώ τους και πάνω στην πλάκα θέρμανσης της συσκευής πέψης για 24h.

Έπειτα, με ειδική ρύθμιση του υπολογιστή της συσκευής πέψης, το στατώ μαζί με τους σωλήνες πέψης ανέρχεται μέχρις ότου έλθουν σε πλήρη προσαρμογή οι σωλήνες με τους αποστακτήρες. Πάνω από τους αποστακτήρες τοποθετήθηκαν οι παγίδες (ειδικοί σωλήνες που τοποθετούνται στο επάνω μέρος των αποστακτήρων έτσι ώστε να παγιδεύουν ποσότητες των βαρέων μετάλλων που κατά την πέψη παρασύρονται από τον ατμό), αφού προηγουμένως τις γεμίσαμε με διάλυμα HNO<sub>3</sub> 5 M. Το σύστημα πέψης είναι έτοιμο και με ρύθμιση του υπολογιστή, προσαρμόστηκε όλο το σύστημα στην πλάκα θέρμανσης.

Ο χρόνος πέψης είναι δύο ώρες και είκοσι λεπτά στους 160 °C. Μετά το τέλος του χρόνου, οι σωλήνες πέψης παρέμειναν στο στατώ μέχρι να αποκτήσουν τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν ακολούθησε μεταφορά του περιεχομένου των παγίδων στους σωλήνες πέψης και στη συνέχεια διήθηση σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml. Οι φιάλες συμπληρώθηκαν μέχρι τη χαραγή με το διάλυμα HNO<sub>3</sub> συγκέντρωσης 5 M.

Στη συνέχεια, το περιεχόμενο της ογκομετρικής φιάλης μεταφέρθηκε σε πλαστική φιάλη των 100 ml ή σε πλαστικό δοχείο από πολυπροπυλένιο. Τέλος, το διήθημα ήταν έτοιμο για τον προσδιορισμό των μεταλλικών μικροθρεπτικών και των βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του χαλκού με τη μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης.

### **10.18 Προσδιορισμός του Cu με φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης**

Ο προσδιορισμός του Cu έγινε απευθείας στο διήθημα με εξάρτημα φλόγας. Για τη μέτρηση χρησιμοποιήθηκε το Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης, μοντέλο Perkin Elmer 3300 που υπάρχει στο Εργαστήριο Εδαφολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

### **10.19 Αρχές φασματοσκοπίας Ατομικής απορρόφησης**

Η μέθοδος της Ατομικής Απορρόφησης είναι μια τεχνική προσδιορισμού διαφόρων στοιχείων βασιζόμενη στα ατομικά φάσματα των στοιχείων αυτών. Παρατηρείται απορρόφηση κατάλληλης εξωτερικής ακτινοβολίας από τα άτομα που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση και μετάβαση αυτών σε διεγερμένη.

Για ένα προκαθορισμένο μήκος κύματος, που εξαρτάται από το προσδιοριζόμενο στοιχείο και από τις πειραματικές συνθήκες, η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα που ατομοποιείται.

Τα όργανα της ατομικής απορρόφησης γενικά περιλαμβάνουν τα εξής:

- Το σύστημα εκπομπής ακτινοβολίας (λυχνίες).
- Το σύστημα ατομοποίησης (ψεκαστήρας- λύχνος-φλόγα).
- Το οπτικό σύστημα (φίλτρα- μονοχρωμάτορες).
- Το φωτομετρικό σύστημα (φωτοανιχνευτές- ενισχυτές-ποτενσιόμετρο).

Το σπουδαιότερο τμήμα στα όργανα της ατομικής απορρόφησης είναι το τμήμα στο οποίο το δείγμα, αφού έχει διαλυτοποιηθεί, πρέπει να μετατραπεί σε νέφος ατόμων. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως ατομοποίηση και είναι υπεύθυνη για την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου.

Όταν το διάλυμα του δείγματος με μορφή μικρών σταγονιδίων βρεθεί σε υψηλή θερμοκρασία, αρχικά παρατηρείται εξάτμιση του διαλύτη αφήνοντας σωματίδια άλατος και στη συνέχεια ένα μέρος από αυτά διασπώνται σε ελεύθερα άτομα. Επομένως, απαιτείται υψηλή θερμική ενέργεια, η οποία μπορεί να επιτευχθεί είτε από την καύση μίγματος αερίων (ατομική απορρόφηση φλόγας), είτε από τη χρήση ηλεκτρικής ενέργειας (ατομική απορρόφηση θερμαινόμενου γραφίτη).

Επειδή η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης στηρίζεται στο πλήθος των ατόμων που σχηματίζονται στο χώρο της φλόγας, ο ρυθμός αναρρόφησης και ψεκασμού του διαλύματος στο θάλαμο προανάμιξης θα πρέπει να παραμένει σταθερός. Το μέγεθος των σταγόνων που σχηματίζονται κατά τον ψεκασμό είναι καθοριστικό για την τιμή της απορρόφησης που λαμβάνεται από τα άτομα του στοιχείου που περιέχονται μέσα σε αυτές.

## **10.20 Διαδικασία του πειράματος**

### **10.20.1 Μελέτη προσρόφησης**

Αρχικά ζυγίσαμε 0,2 g από κάθε εδαφοβελτιωτικό γκαϊτίτη, γκαϊτίτη-ζεόλιθου-1, γκαϊτίτη-ζεόλιθου-2, μπεντονίτη και ζεόλιθου και τα τοποθετήσαμε σε πλαστικά φιαλίδια των 100 ml. Σε κάθε εδαφοβελτιωτικό αντιστοιχούσε μια δωδεκάδα πλαστικών φιαλιδίων των 100 ml. Στη συνέχεια προσθέσαμε στα τέσσερα πρώτα φιαλίδια ποσότητα χώματος 2, 4, 10 και 20 g εδάφους CL, στα τέσσερα επόμενα φιαλίδια προσθέσαμε ποσότητα χώματος 2, 4, 10 και 20 g εδάφους SL και στα τέσσερα τελευταία πλαστικά φιαλίδια προσθέσαμε ποσότητα χώματος 2, 4, 10 και 20 g εδάφους LS. Ακόμα, δημιουργήσαμε και μία δωδεκάδα πλαστικών φιαλιδίων των 100 ml η οποία αποτελούσε το τυφλό δείγμα. Σ' αυτή τη δωδεκάδα του μάρτυρα προσθέσαμε στα πλαστικά φιαλίδια ανά τετράδες ποσότητες εδαφών ίδιες με εκείνες που προσθέσαμε στις άλλες δωδεκάδες. Στα πλαστικά φιαλίδια του μάρτυρα δεν τοποθετήσαμε καμία ποσότητα εδαφοβελτιωτικών. Τέλος, σε όλα τα πλαστικά φιαλίδια τόσο των εδαφοβελτιωτικών όσο και του μάρτυρα προσθέσαμε 1,5 ml από το διάλυμα χαλκού και 50 ml απεσταγμένο νερό. Όπως αναφέρουμε παραπάνω κάθε 1 ml από το διάλυμα χαλκού που παρασκευάσαμε αντιστοιχεί σε 4000 µg Cu. Επομένως, το 1,5 ml διαλύματος χαλκού αντιστοιχεί σε 6000 µg Cu.



Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν για ανακίνηση για τρεις ημέρες και στη συνέχεια αφού φυγοκεντρήθηκαν και διηθήθηκαν στο διήθημα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση του χαλκού με την ατομική απορρόφηση. Το όλο πείραμα έγινε εις τριπλούν.

## 11. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 11.1 Αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης

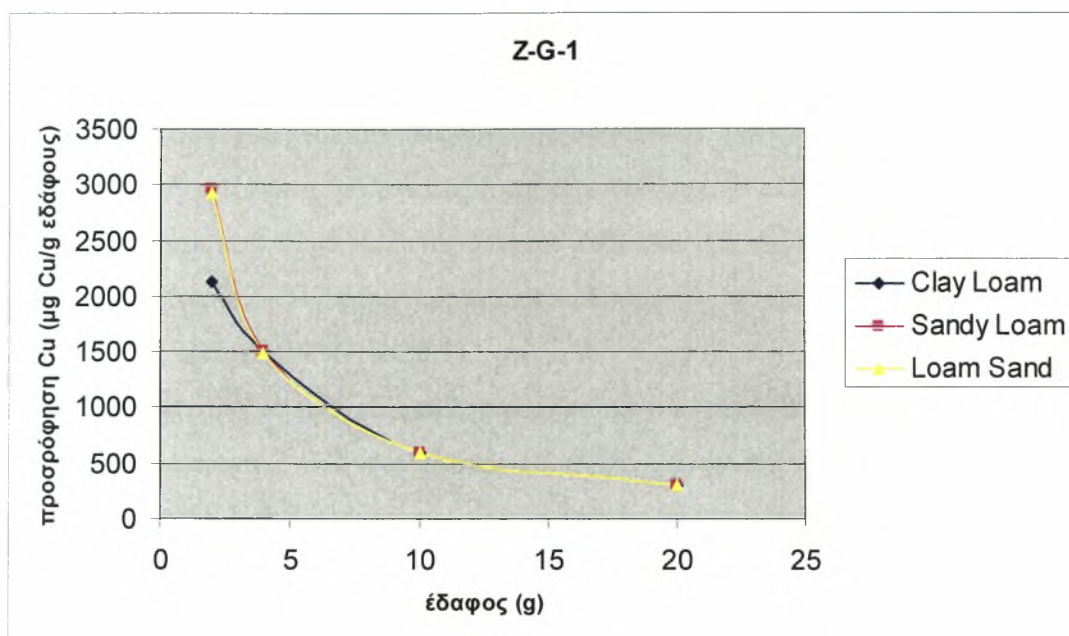
Το σύνολο των αποτελεσμάτων από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν εμφανίζονται στους πίνακες του παραρτήματος. Στους πίνακες της προσρόφησης παρουσιάζεται η αρχική ποσότητα ( $C_0$ ) του μετάλλου που χρησιμοποιήθηκε, η συγκέντρωση του μετάλλου που μετρήθηκε στο διάλυμα ανά 0,2 g εδαφοβελτιωτικού (C), η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε ( $X_1$ ) ανά gr εδάφους καθώς επίσης και η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε ( $X_2$ ) ανά gr εδαφοβελτιωτικού.

Για κάθε εδαφοβελτιωτικό που χρησιμοποιήθηκε υπολογίστηκε η ποσότητα που προσροφήθηκε ανά gr εδάφους και η ποσότητα που προσροφήθηκε ανά g εδαφοβελτιωτικού. Παρακάτω εμφανίζονται με μορφή γραφήματος οι γραφικές παραστάσεις της προσρόφησης του χαλκού (μg) ανά g εδάφους και ανά g εδαφοβελτιωτικού και για τους τρεις τύπους εδαφών.

### 11.2 Προσρόφηση χαλκού

#### 11.2.1 Προσρόφηση χαλκού από το Ζεόλιθο-Γκαιτίτη-1 (Z-G-1)

Από το παρακάτω Διάγραμμα (Διάγραμμα 1) παρατηρούμε ότι και στους τρεις τύπους των εδαφών CL, SL και LS όπου προστέθηκαν 0,2 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους. Συγκεκριμένα, η μόνη διαφορά που εμφανίζουν τα τρία εδάφη ως προς την προσρόφηση του χαλκού παρατηρείται στο έδαφος CL που παρουσιάζει τη μικρότερη προσρόφηση χαλκού 2125 μg/g εδάφους σε ποσότητα εδάφους 2 g όταν τα άλλα δύο εδάφη SL και LS παρουσιάζουν προσρόφηση της τάξεως των 2964 και 2928 μg/g εδάφους, αντίστοιχα. Τέλος, και τα τρία εδάφη προσροφούν σχεδόν τις ίδιες ποσότητες χαλκού ανά g εδάφους σε ποσότητες εδάφους 4, 10 και 20 g.



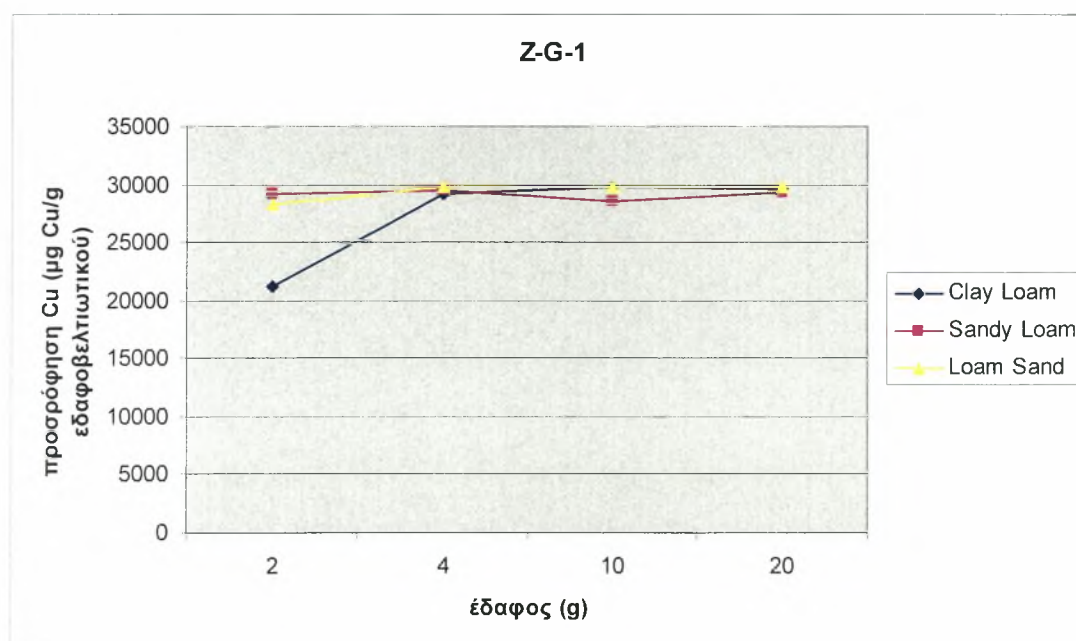
Διάγραμμα 1. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδάφους (CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8) σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες του συγκεκριμένου εδάφους μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1.

Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου-γκαιίτη-1 (Z-G-1) από το παρακάτω Διάγραμμα (2) φαίνεται ότι στο έδαφος CL, αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10g παρατηρείται μια μικρή αύξηση της προσρόφησης του χαλκού από το Z-G-1. Περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους προκαλεί μία μικρή ελάττωση της προσρόφησης του χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό. Από το Διάγραμμα 2, συμπεραίνουμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 στο έδαφος CL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 10 g (ή αναλογία CL εδάφους /Z-G-1=50:1).

Αυτό εξηγείται και από το γεγονός ότι το έδαφος CL περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Η άργιλος είναι αρνητικά φορτισμένη, άρα προσροφά κατιόντα ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Επομένως, όσο μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσό της αργίλου άρα και το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στην επιφάνεια του αργιλοπηλώδους (CL) εδάφους και επομένως δικαιολογείται και η μεγαλύτερη προσρόφηση των θετικών ιόντων του  $\text{Cu}^{+2}$ .

Η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 στο έδαφος SL, (Διάγραμμα 2), αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Στη συνέχεια, με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g μειώνεται, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g. Από το Διάγραμμα 2, είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 παρατηρείται στο έδαφος SL σε ποσότητα εδάφους 4 g (ή αναλογία SL εδάφους /Z-G-1=20:1).

Επίσης, από το Διάγραμμα 2 παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 στο έδαφος LS αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g ενώ η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g και από 10 σε 20 g προκαλεί μία πολύ μικρή μείωση στην προσρόφηση του χαλκού από το συγκεκριμένο εδαφοβελτιωτικό. Από το Διάγραμμα 2, παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 στο έδαφος LS εμφανίζεται σε ποσότητα εδάφους 4 g (ή αναλογία LS εδάφους /Z-G-1 =20:1).



Διάγραμμα 2. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1.

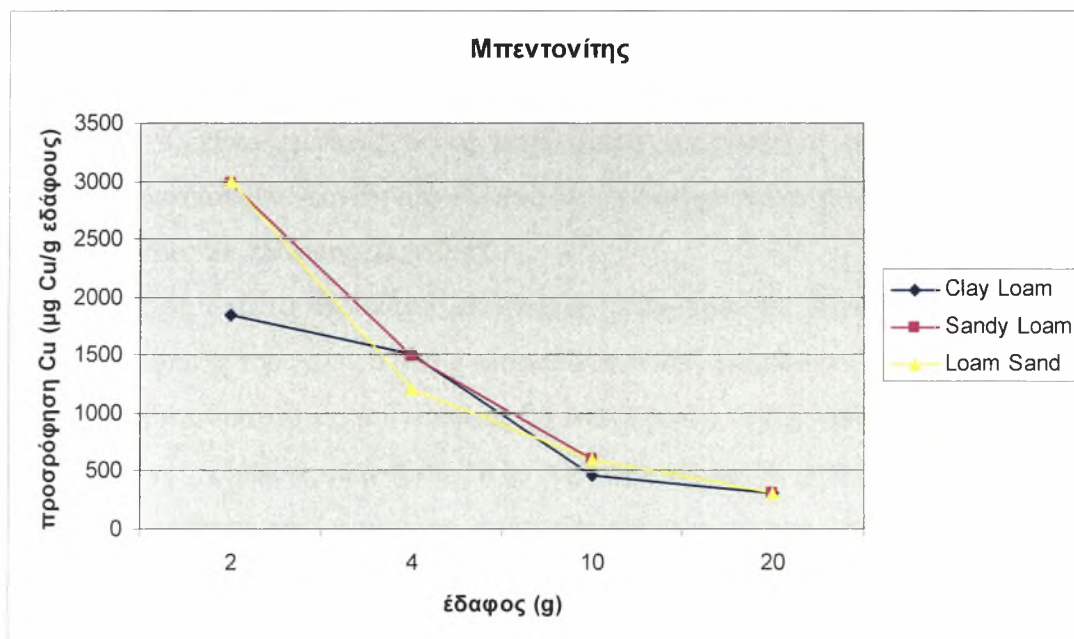
Πίνακας Ι. Μέσοι όροι των προσροφήσεων των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο–γκαιτίτη-1 (Z-G-1).

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Μ.Ο των µg Cu ανά g εδάφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
CL	Z-G-1	27407
SL		29175
LS		29399

Από τον παραπάνω Πίνακα (Πίνακας Ι), συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του χαλκού που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 και στους τρεις τύπους των εδαφών CL με pH=8, SL με pH=8, LS με pH=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20 g παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό αυτό εμφανίζεται στο έδαφος LS με τα εδάφη SL και CL να ακολουθούν.

### 11.2.2 Προσρόφηση χαλκού από τον μπεντονίτη

Από το παρακάτω Διάγραμμα (3) παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδάφους από το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτη, στα εδάφη SL και LS μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους. Οι ποσότητες των ιόντων χαλκού που προσροφούνται σ' αυτούς τους τύπους εδαφών είναι περίπου οι ίδιες. Το έδαφος CL παρουσιάζει μία διαφοροποίηση στην προσρόφηση σε σχέση με τα άλλα δύο εδάφη. Συγκεκριμένα, σε ποσότητα εδάφους 2 g το έδαφος CL παρουσιάζει προσρόφηση της τάξης των 1847  $\mu\text{g/g}$  εδάφους. Το έδαφος LS σε ποσότητα εδάφους 4 g παρουσιάζει προσρόφηση της τάξης των 1200  $\mu\text{g/g}$  εδάφους ενώ τα άλλα εδάφη CL και SL παρουσιάζουν προσρόφηση της τάξης των 1500  $\mu\text{g/g}$  εδάφους.



Διάγραμμα 3. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδάφους (CL με  $\text{pH}=8,0$ , SL με  $\text{pH}=8,0$ , LS με  $\text{pH}=8,8$ ) σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες του συγκεκριμένου εδάφους μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη.

Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη (Διάγραμμα 4), στο έδαφος CL, αυτή αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4g. Κατόπιν, με την περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g η προσρόφηση ελαττώνεται ενώ με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g η προσρόφηση αυξάνεται ξανά

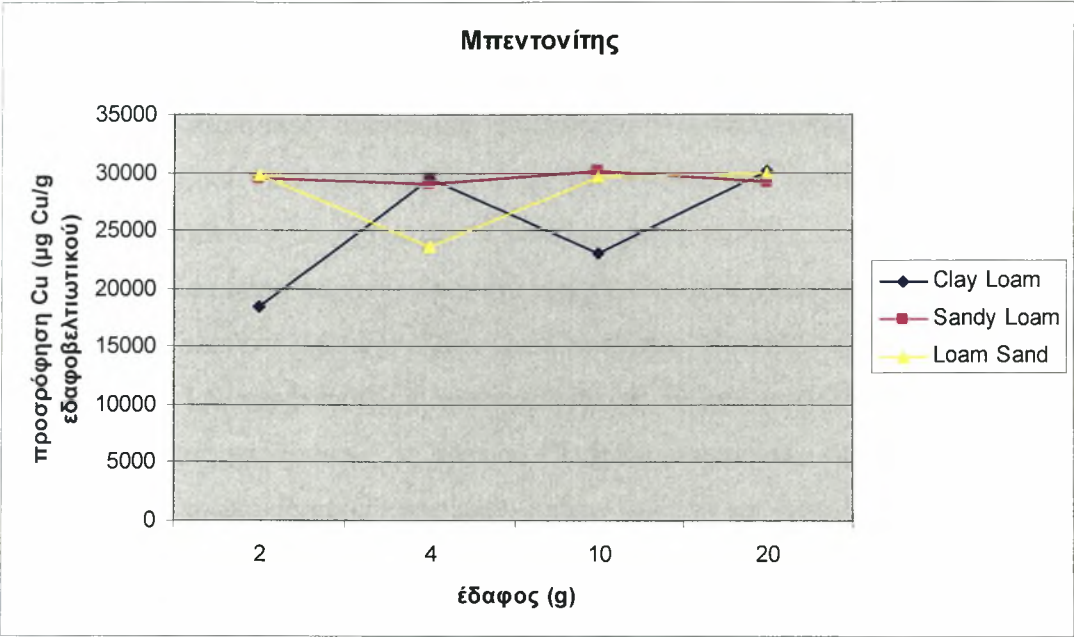
(Διάγραμμα 4). Από το Διάγραμμα 4, παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη στο έδαφος CL εμφανίζεται σε ποσότητα εδάφους 20 g (ή αναλογία CL εδάφους /B =100:1).

Αυτό εξηγείται και από το γεγονός ότι το έδαφος CL περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Η άργιλος είναι αρνητικά φορτισμένη, άρα προσροφά κατιόντα ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Επομένως, όσο μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσό της αργίλου και το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στην επιφάνεια του εδάφους. Συνεπώς, παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης των κατιόντων ( $\text{Cu}^{+2}$ ).

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 4, βλέπουμε την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη στο έδαφος SL να μειώνεται καθώς αυξάνει η ποσότητα του εδάφους από 2 σε 4 g. Στη συνέχεια, η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g και ακολουθεί ξανά πτώση στην τιμή της κατά την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από τα 10 στα 20 g. Από το διάγραμμα 4, είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη στο έδαφος SL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 10 g. (ή αναλογία SL εδάφους /B =50:1).

Επίσης, από το παρακάτω Διάγραμμα (Διάγραμμα 4), παρατηρούμε την τιμή της προσρόφησης του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη να ελαττώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους LS από 2 σε 4 g ενώ η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g και από 10 σε 20 g προκαλεί αρχικά μία σημαντική αύξηση της τιμής της προσρόφησης και έπειτα μία πολύ μικρότερη αύξηση. Τέλος, στο Διάγραμμα 4, παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη στο έδαφος LS εμφανίζεται σε ποσότητα εδάφους 20 g (ή αναλογία LS εδάφους /B =100:1).





Διάγραμμα 4. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη.

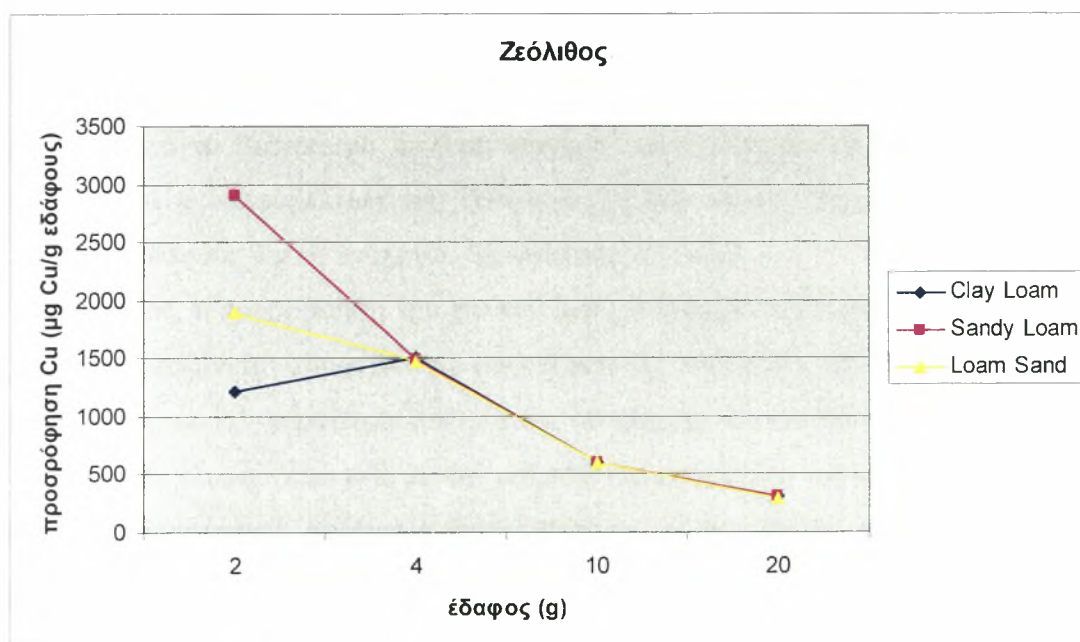
Πίνακας II. Μέσοι όροι των προσροφήσεων των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτη

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Μ.Ο των μg Cu ανά g εδάφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	25245
SL		29440
LS		28243

Από τον Πίνακα II συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του χαλκού που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη και στους τρεις τύπους των εδαφών CL με pH=8, SL με pH=8, LS με pH=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20 g παρατηρούμε ότι η καλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό αυτό εμφανίζεται στο έδαφος SL με τα εδάφη LS και CL να ακολουθούν.

### 11.2.3 Προσρόφηση χαλκού από το ζεόλιθο (Z)

Από το παρακάτω Διάγραμμα (Διάγραμμα 5) παρατηρούμε ότι στους τύπους των εδαφών SL και LS η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του χώματος. Η μόνη διαφορά ως προς την προσρόφηση του χαλκού στα τρία εδάφη παρατηρείται στο έδαφος CL όπου παρουσιάζει τη μικρότερη προσρόφηση χαλκού 1218  $\mu\text{g/g}$  εδάφους σε ποσότητα εδάφους 2 g όταν τα άλλα δύο εδάφη SL και LS παρουσιάζουν προσρόφηση της τάξεως των 2903 και 1883  $\mu\text{g/g}$  εδάφους, αντίστοιχα. Επίσης, το έδαφος CL χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος είναι το μοναδικό έδαφος όπου με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης του χαλκού (Διάγραμμα 5). Τέλος, και τα τρία εδάφη προσροφούν σχεδόν τις ίδιες ποσότητες χαλκού σε ποσότητες εδάφους 4, 10 και 20 g.



Διάγραμμα 5. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδάφους (CL με  $\text{pH}=8,0$ , SL με  $\text{pH}=8,0$ , LS με  $\text{pH}=8,8$ ) σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες του συγκεκριμένου εδάφους μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου.

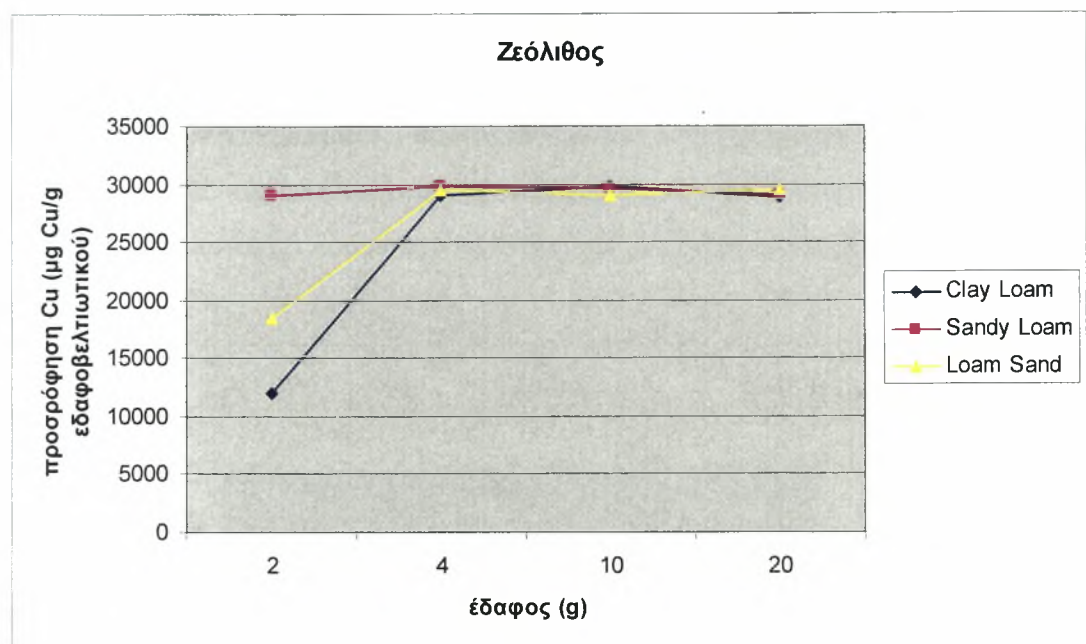
Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου (Z) (Διάγραμμα 6) στο έδαφος CL, αυτή αυξάνει σημαντικά με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Έπειτα, με την περαιτέρω αύξηση της

ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g η προσρόφηση αυξάνεται λιγότερο ενώ με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g η προσρόφηση ελαττώνεται (Διάγραμμα 6). Από το Διάγραμμα 6, συμπεραίνουμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου (Z) στο έδαφος CL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 10 g (ή αναλογία CL εδάφους/Z =50:1).

Αυτό εξηγείται και από το γεγονός ότι το έδαφος CL περιέχει υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο. Η άργιλος είναι αρνητικά φορτισμένη, άρα προσροφά κατιόντα ( $\text{Cu}^{+2}$ ). Επομένως, όσο μεγαλύτερη ποσότητα εδάφους χρησιμοποιείται τόσο μεγαλύτερο είναι και το ποσό της αργίλου και το αρνητικό φορτίο που υπάρχει στην επιφάνεια του εδάφους. Συνεπώς, παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης των κατιόντων ( $\text{Cu}^{+2}$ ).

Ακόμα, από το Διάγραμμα 6, παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου (Z) στο έδαφος SL αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g και από 10 σε 20 g προκαλεί αρχικά μία πολύ μικρή μείωση και στη συνέχεια μια ελαφρά μείωση της τιμής της προσρόφησης του χαλκού. Από το Διάγραμμα 6, είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου (Z) στο έδαφος SL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 4 g (ή αναλογία SL εδάφους/Z =20:1).

Τέλος, η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου (Z) στο έδαφος LS αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Έπειτα, με την περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g η προσρόφηση ελαττώνεται ενώ με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g η προσρόφηση αυξάνεται ξανά (Διάγραμμα 6). Τέλος, από το παρακάτω Διάγραμμα, παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου (Z) στο έδαφος LS εμφανίζεται σε ποσότητας εδάφους 20 g (ή αναλογία LS εδάφους/Z =100:1).



Διάγραμμα 6. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου.

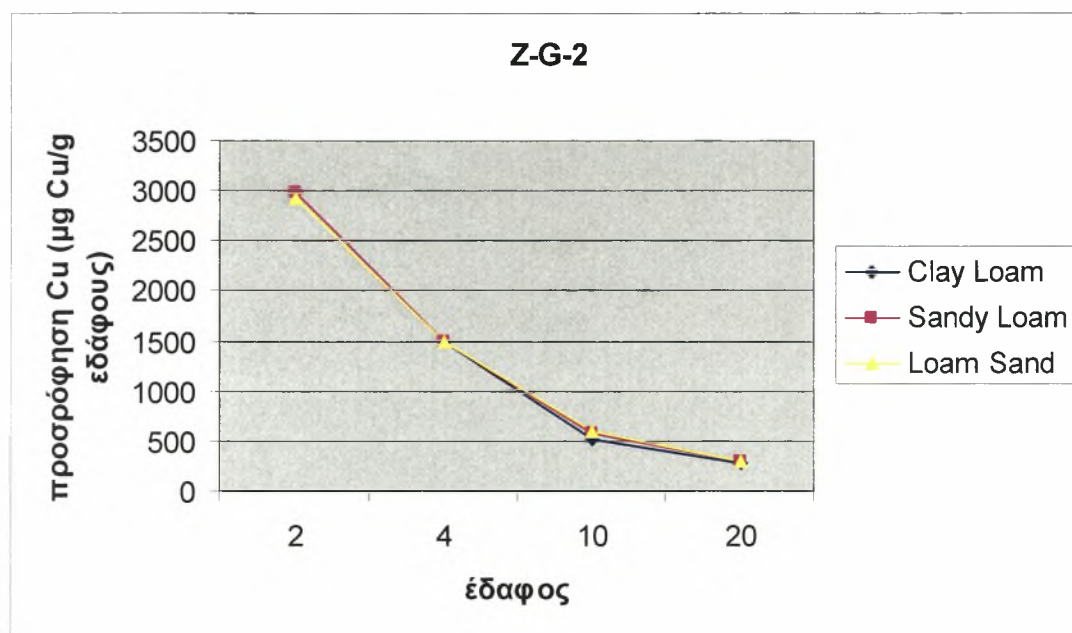
Πίνακας III. Μέσοι όροι των προσροφήσεων των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο (Z)

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Μ.Ο των μg Cu ανά g εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
CL	Ζεόλιθος (Z)	24921
SL		29347
LS		26545

Από τον Πίνακα III, συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του χαλκού που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου και στους τρεις τύπους των εδαφών CL με pH=8, SL με pH=8, LS με pH=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20 g παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο εμφανίζεται στο έδαφος SL. Ακολουθεί τα εδάφη LS και CL εμφανίζοντας μικρότερη προσρόφηση σε σύγκριση με το έδαφος SL.

#### 11.2.4 Προσρόφηση χαλκού από το ζεόλιθο-γκαιτίτη κόκκινο (Z-G-2)

Από το Διάγραμμα 7., παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδάφους CL, SL και LS μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους και οι ποσότητες χαλκού (μg) που προσροφούνται ανά g εδάφους είναι περίπου οι ίδιες.



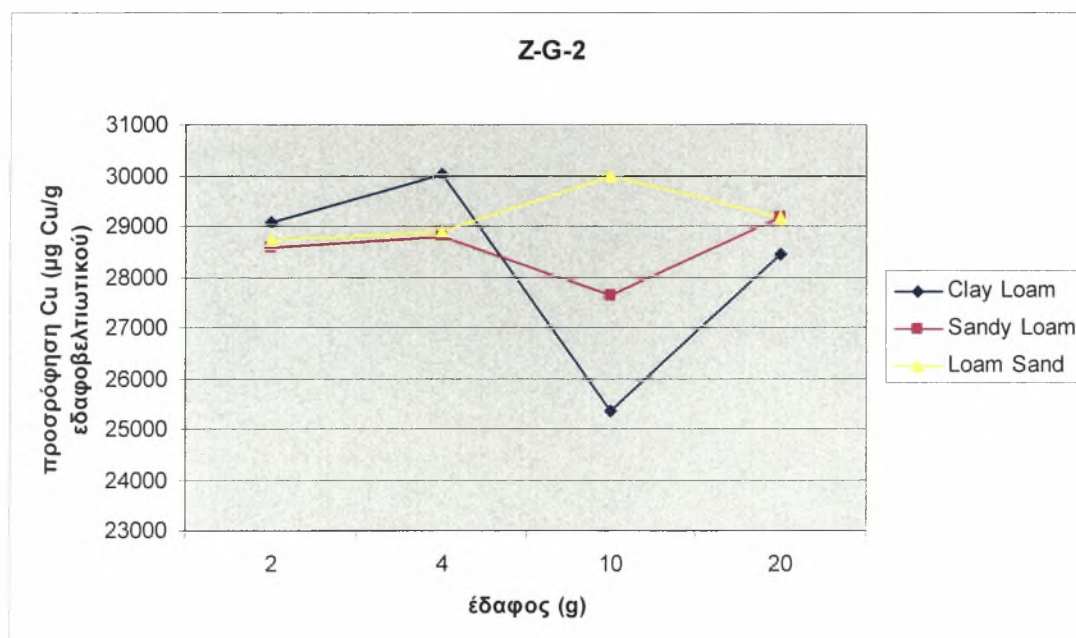
Διάγραμμα 7. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδάφους (CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8) σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες του συγκεκριμένου εδάφους μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2.

Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2, στα εδάφη CL και SL, (Διάγραμμα 8) αυτή αρχικά αυξάνει λιγότερο στο πρώτο έδαφος και περισσότερο στο δεύτερο με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Στη συνέχεια, με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g παρατηρείται μία σημαντική μείωση της προσρόφησης του χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό. Τέλος, η προσρόφηση του χαλκού από το Z-G-2 αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g. Από το Διάγραμμα 8, συμπεραίνουμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 στο έδαφος CL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 4 g (ή αναλογία CL εδάφους/Z-G-2=20:1).



Τέλος, από το Διάγραμμα 8, είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 στο έδαφος SL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 20 g (ή αναλογία SL εδάφους/Z-G-2=100:1).

Επίσης, από το Διάγραμμα 8 παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 σε έδαφος LS αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g και από 4 σε 10 g και μειώνεται σημαντικά με την περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g. Τέλος, από το παρακάτω Διάγραμμα, παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 στο έδαφος LS εμφανίζεται σε ποσότητα εδάφους 10 g (ή αναλογία LS εδάφους/Z-G-2 =50:1).



Διάγραμμα 8. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2.

Πίνακας IV. Μέσοι όροι των προσροφήσεων των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο-γκαιίτη-2 (Z-G-2)

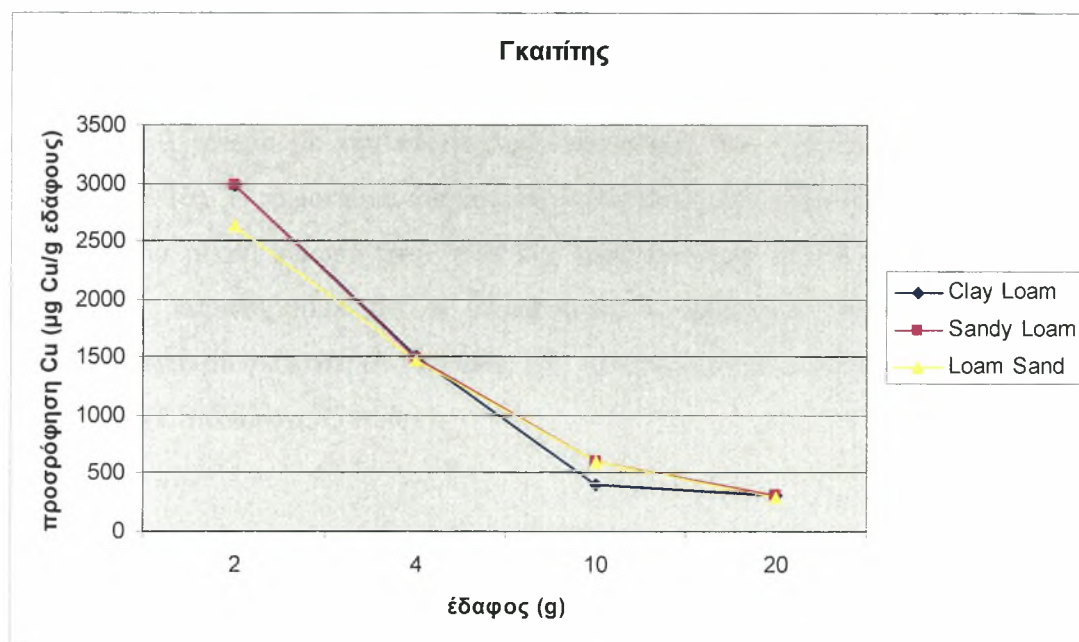
Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Μ.Ο των µg Cu ανά g εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
CL	Z-G-2	28219
SL		28542
LS		29185

Από τον Πίνακα IV, συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του χαλκού που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 και στους τρεις τύπους των εδαφών CL με pH=8, SL με pH=8, LS με pH=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20 g παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζεται στο έδαφος LS με τα εδάφη SL και CL να ακολουθούν.



### 11.2.5 Προσρόφηση χαλκού από τον γκαιτίτη (G)

Από το Διάγραμμα 9, παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδάφους CL, SL και LS μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους. Οι ποσότητες που προσροφούνται ανά g εδάφους είναι περίπου οι ίδιες με τη μόνη διαφορά το έδαφος CL να παρουσιάζει σε συγκέντρωση εδάφους 10 g προσρόφηση 401  $\mu\text{g/g}$  εδάφους όταν τα άλλα δύο εδάφη SL και LS παρουσιάζουν προσρόφηση 599 και 598  $\mu\text{g/g}$  εδάφους αντίστοιχα.. Ακόμα, στο έδαφος LS σε ποσότητα εδάφους 2 g παρουσιάζεται ελαφρώς μικρότερη προσρόφηση σε σύγκριση με τους άλλους δύο τύπους εδαφών (Διάγραμμα 9).



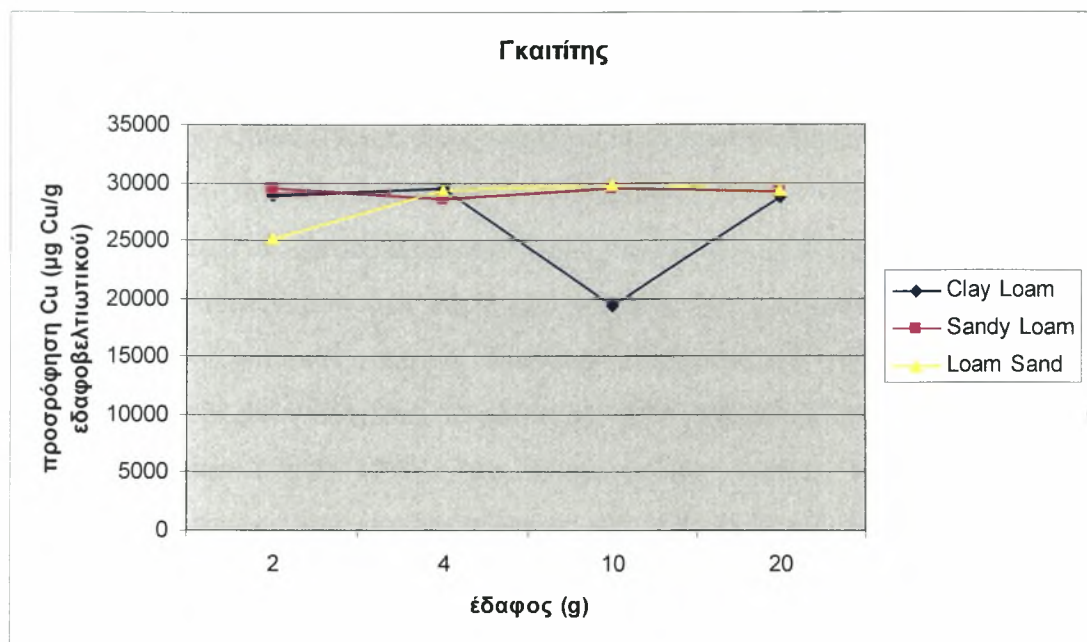
Διάγραμμα 9. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδάφους (CL με  $\text{pH}=8,0$  , SL με  $\text{pH}=8,0$  , LS με  $\text{pH}=8,8$ ) σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες του συγκεκριμένου εδάφους μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού γκαιτίτη.

Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαιτίτη σε έδαφος CL, (Διάγραμμα 10) αυτή αρχικά αυξάνει με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Στη συνέχεια, με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g παρατηρείται μία σημαντική μείωση της προσρόφησης του χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό. Τέλος, η προσρόφηση του χαλκού από το γκαιτίτη αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g. Από το Διάγραμμα 10, συμπεραίνουμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού

γκαιίτη στο έδαφος CL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 20 g (ή αναλογία CL εδάφους/G=100:1).

Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαιίτη σε έδαφος SL αυτή παρουσιάζει σημαντική μείωση με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g. Η αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g προκαλεί μία σημαντική αύξηση στην τιμή της προσρόφησης ενώ περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g προκαλεί ελάττωση της τιμής της προσρόφησης του χαλκού από τον γκαιίτη (Διάγραμμα 10). Από το Διάγραμμα 10, είναι εμφανές ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαιίτη στο έδαφος SL παρατηρείται σε ποσότητα εδάφους 10 g (ή αναλογία SL εδάφους/G =50:1).

Τέλος, η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαιίτη σε έδαφος LS αυξάνεται περισσότερο με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g και λιγότερο με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 4 σε 10 g (Διάγραμμα 10). Η περαιτέρω αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 10 σε 20 g προκαλεί μία μικρή μείωση στην τιμή της προσρόφησης. Τέλος, από το παρακάτω Διάγραμμα, παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαιίτη στο έδαφος LS εμφανίζεται σε ποσότητα εδάφους 10 g (ή αναλογία LS εδάφους/G =50:1).



Διάγραμμα 10. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαϊτίτη σε συνάρτηση με τις προστιθέμενες ποσότητες εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 μετά την προσθήκη 0,2 g εδαφοβελτιωτικού γκαϊτίτη.

Πίνακας V. Μέσοι όροι των προσροφήσεων των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό γκαϊτίτη (G)

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Μ.Ο των μg Cu ανά g εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
CL	Γκαϊτίτης (G)	26616
SL		29164
LS		28397

Από τον παραπάνω Πίνακα (Πίνακας V), συγκρίνοντας τους μέσους όρους των ποσοτήτων του χαλκού που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού γκαϊτίτη και στους τρεις τύπους των εδαφών CL με pH=8, SL με pH=8, LS με pH=8,8 και σε όλες τις ποσότητες εδάφους 2, 4, 10, 20 g, από τον Πίνακα του παραρτήματος, παρατηρούμε ότι η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό γκαϊτίτη εμφανίζεται στο έδαφος SL με τα εδάφη LS και CL να ακολουθούν.

### 11.3 Ύψος φυτών

Από τον Πίνακα 9 του παραρτήματος παρατηρούμε ότι το ύψος των φυτών στα φυτά που αναπτύχθηκαν σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους χρησιμοποιώντας τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2 και G παρουσιάζουν τις ίδιες περίπου τιμές μεταξύ τους ανά κατηγορία εδάφους που χρησιμοποιήθηκε. Οι τιμές του ύψους των παραπάνω φυτών διαφέρουν ελάχιστα από αυτές των φυτών – μαρτύρων αφού είναι ελάχιστα υψηλότερες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2 και G δεσμεύουν κάποια ποσότητα από τη συγκέντρωση του χαλκού που προσθέσαμε στο έδαφος. Όσον αφορά τα φυτά που καλλιεργήθηκαν σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους χρησιμοποιώντας τα εδαφοβελτιωτικά Z και μπεντονίτη παρατηρούμε αφενός ότι οι τιμές των φυτών όπου χρησιμοποιήθηκε το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος δε διαφέρουν σημαντικά με τα φυτά - μάρτυρες σε αντίθεση με τα φυτά που χρησιμοποιήθηκε το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτης όπου οι διαφορές είναι σημαντικές. Τέλος, σχετικά με το ύψος των φυτών αξίζει να αναφέρουμε ότι και στις δύο συγκεντρώσεις χαλκού που εφαρμόσαμε τα φυτά του μαρουλιού παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη προς τη μικρότερη τιμή στα εδάφη LS, SL και CL.

#### 11.4 Χλωρό βάρος φυτών

Από τον Πίνακα 7 του παραρτήματος παρατηρούμε ότι το χλωρό βάρος των φυτών του μαρουλιού χρησιμοποιώντας τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1 και Z-G-2 (1 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή στο έδαφος LS. Η αμέσως μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στο έδαφος CIL. Στο έδαφος SL παρατηρείται η ελάχιστη τιμή χλωρού βάρους.

Χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό G (1 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους το χλωρό βάρος των φυτών του μαρουλιού παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή στο έδαφος LS ενώ μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στο έδαφος SL. Το φυτό που καλλιεργήθηκε CL παρουσιάζει ενδιάμεση τιμή.

Το χλωρό βάρος των φυτών του μαρουλιού χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτη (10 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή στο έδαφος LS. Η αμέσως μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στο έδαφος CL. Στο έδαφος SL παρατηρείται η ελάχιστη τιμή χλωρού βάρους.

Χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό Z (10 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους το χλωρό βάρος των φυτών του μαρουλιού παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή του στο έδαφος SL ενώ την ελάχιστη στο έδαφος CL. Στο έδαφος LS το χλωρό βάρος παρουσιάζει τιμή ενδιάμεση σε σύγκριση με τις άλλες δύο τιμές.

Όσον αφορά τα φυτά-μάρτυρες που αναπτύχθηκαν τόσο σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους όσο και σε συγκέντρωση 300 mg/kg εδάφους το χλωρό βάρος των φυτών του μαρουλιού παρουσιάζουν τη μικρότερη τιμή στο έδαφος CL. Το χλωρό βάρος του φυτού αυξάνεται στο έδαφος SL ενώ στο έδαφος LS παρατηρείται η μέγιστη τιμή του.

Συμπερασματικά, παρατηρώντας τον Πίνακα 7 του παραρτήματος, μπορούμε να πούμε ότι η μέγιστη τιμή χλωρού βάρους του φυτού χρησιμοποιώντας τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2, G και μπεντονίτη παρατηρείται στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος LS ενώ η ελάχιστη τιμή παρατηρείται στο έδαφος CL τόσο σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους όσο και σε συγκέντρωση 300 mg/kg εδάφους. Ενδιάμεση τιμή χλωρού βάρους του φυτού παρατηρείται στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος SL. Τη μόνη εξαίρεση παρουσιάζει η μέγιστη τιμή του χλωρού βάρους του φυτού που καλλιεργήθηκε στο έδαφος SL όπου χρησιμοποιήθηκε το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους, ενώ η

ελάχιστη τιμή του παρατηρείται στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος CL και η ενδιάμεση τιμή στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος LS. Τα φυτά μάρτυρες που αναπτύχθηκαν τόσο σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους όσο και σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους, το χλωρό βάρος των φυτών παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος CL την ενδιάμεση στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος SL και την μέγιστη στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος SL.



## 11.5 Ξηρό βάρος φυτών

Από τον Πίνακα 8 του παραρτήματος παρατηρούμε ότι το ξηρό βάρος των φυτών του μαρουλιού χρησιμοποιώντας τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2 (1 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους και μπεντονίτη (10 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή στο έδαφος LS. Η αμέσως μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στο έδαφος CL με την ελάχιστη τιμή να παρατηρείται στο έδαφος SL.

Χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό G (1 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους το ξηρό βάρος των φυτών του μαρουλιού παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή στο έδαφος LS ενώ μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στο έδαφος SL. Το φυτό που καλλιεργήθηκε CL παρουσιάζει ενδιάμεση τιμή ξηρού βάρους.

Χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό Z (10 g/kg χώματος) σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους το ξηρό βάρος των φυτών του μαρουλιού παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή του στο έδαφος LS ενώ η ελάχιστη τιμή του παρατηρείται στο έδαφος μικρότερη τιμή παρουσιάζεται στο έδαφος CL. Στο έδαφος SL το ξηρό βάρος παρουσιάζει τιμή ελάχιστα μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στο έδαφος LS.

Όσον αφορά τα φυτά (μάρτυρες) που αναπτύχθηκαν σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους και σε συγκέντρωση 300 mg/kg εδάφους το ξηρό τους βάρος παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή στο έδαφος CL. Το χλωρό βάρος αυξάνεται στο έδαφος SL ενώ στο έδαφος SL παρατηρείται η μέγιστη τιμή του.

Συνοψίζοντας, παρατηρώντας τον Πίνακα 8 του παραρτήματος, μπορούμε να πούμε ότι η μέγιστη τιμή ξηρού βάρους χρησιμοποιώντας τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2, G και μπεντονίτη παρατηρείται στο έδαφος LS ενώ η ελάχιστη τιμή παρατηρείται στο έδαφος CL τόσο σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg/kg εδάφους όσο και σε συγκέντρωση 300 mg/kg εδάφους. Ενδιάμεση τιμή χλωρού βάρους παρατηρείται στο έδαφος SL. Τη μόνη εξαίρεση παρουσιάζει η τιμή του ξηρού βάρους, χρησιμοποιώντας τόσο το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο όσο και στα φυτά μάρτυρες, σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg/kg εδάφους όπου η μέγιστη τιμή του παρατηρείται στο έδαφος LS ενώ η ελάχιστη τιμή του παρατηρείται στο έδαφος CL. Στο έδαφος SL το ξηρό βάρος παρουσιάζει τιμή ελάχιστα μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στο έδαφος LS.



## 11.6 Συγκέντρωση Cu στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού

Από τα παρακάτω Διαγράμματα (Διαγράμματα 11 και 12) καθώς και από τους Πίνακες 10 και 12 του παραρτήματος φαίνονται τόσο οι ποσότητες του χαλκού που μετρήθηκαν στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού (Πίνακας 12 ) όσο και οι ποσότητες του διαθέσιμου χαλκού (Πίνακας 10) στις τρεις κατηγορίες εδαφών CL, SL και LS.

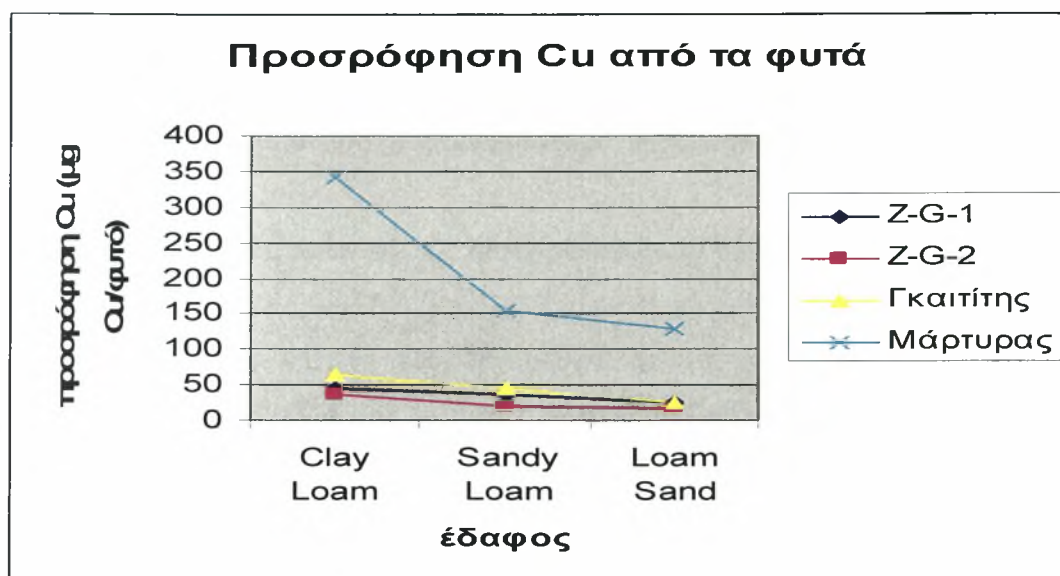
Οι μετρήσεις που αφορούσαν τη συγκέντρωση του χαλκού τόσο στο φυτικό τμήμα των φυτών όσο και στο έδαφος πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο Εδαφολογίας με την ατομική απορρόφηση.

Από τον Πίνακα 12 του παραρτήματος παρατηρούμε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος αυξήθηκε και η συγκέντρωσή του χαλκού στα φυτά μάρτυρες του μαρουλιού. Το παραπάνω παρατηρήθηκε και στους τρεις τύπους εδαφών και στις δύο συγκεντρώσεις χαλκού.

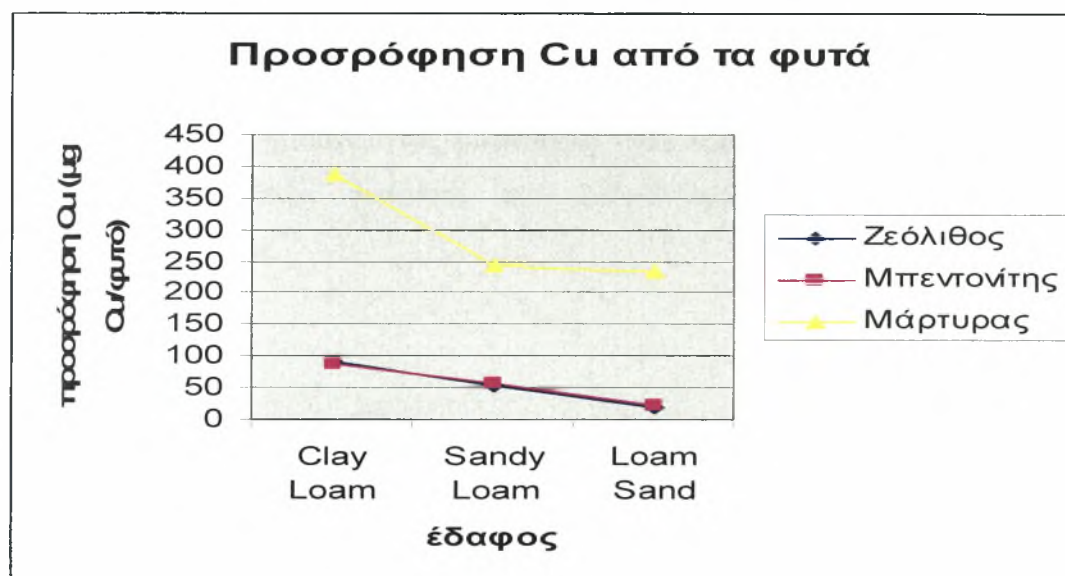
Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος CL που περιείχε 30 mg Cu/kg εδάφους και εδαφοβελτιωτικό, μικρότερη προσρόφηση Cu παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 (11% του προστιθεμένου Cu ) ακολουθούν τα φυτά με το εδαφοβελτιωτικά Z-G-1 (13%), γκαιτίτη (18%), μπεντονίτη και ζεόλιθο (23%).

Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος SL που περιείχε 30 mg Cu/kg εδάφους και εδαφοβελτιωτικό, η μικρότερη προσρόφηση Cu παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 (13% του προστιθεμένου Cu ) ακολουθούν τα φυτά με το εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθο(22%), Z-G-1= μπεντονίτη (23%) και γκαιτίτη (29%).

Στο φυτό που καλλιεργήθηκε στο έδαφος LS που περιείχε 30 mg Cu/kg εδάφους και εδαφοβελτιωτικό, η μικρότερη προσρόφηση Cu παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο (8% του προστιθεμένου Cu) ακολουθούν τα φυτά με τα εδαφοβελτιωτικά μπεντονίτη (9%), Z-G-2 (14% ), Z-G-1= γκαιτίτη (20%).



Διάγραμμα 11. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά φυτό μαρουλιού μετά την καλλιέργειά του σε 1 kg εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8 και μετά την προσθήκη 1 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1, Z-G-2, γκαϊτίτη και 30 mg Cu.



Διάγραμμα 12. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά φυτό μαρουλιού μετά την καλλιέργειά του σε 1 kg εδάφους CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8 και μετά την προσθήκη 10 g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου και μπεντονίτη και 300 mg Cu.

Από τον Πίνακα 12 του παραρτήματος, όσον αφορά την % προσρόφηση του χαλκού από το φυτό (μg/φυτό) σε συνάρτηση με τα φυτά μάρτυρες παρατηρούμε ότι και τα πέντε εδαφοβελτιωτικά που χρησιμοποιήσαμε προσροφούν ικανοποιητικά υψηλές ποσότητες χαλκού.

Συγκεκριμένα, η συμπεριφορά της προσρόφησης του χαλκού από τα φυτά είναι η ακόλουθη:

1. Στο έδαφος CL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση (89%), με το Z-G-1, το γκαιτίτη, το ζεόλιθο και το μπεντονίτη να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού. Αξίζει να αναφέρουμε ότι τα εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθος και μπεντονίτης εμφανίζουν τις ίδιες τιμές προσρόφησης και κατακράτησης του Cu (77%).
2. Στο έδαφος SL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζει την μεγαλύτερη προσρόφηση (89%), με το ζεόλιθο, το Z-G-1, το μπεντονίτη και το γκαιτίτη να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού. Τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1 και μπεντονίτης εμφανίζουν τις ίδιες τιμές προσρόφησης.
3. Στο έδαφος LS το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος εμφανίζει την μεγαλύτερη προσρόφηση (92%) με το μπεντονίτη, το Z-G-2, το γκαιτίτη και το Z-G-1 να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού. Τα εδαφοβελτιωτικά γκαιτίτης και Z-G-1 εμφανίζουν τις ίδιες τιμές προσρόφησης.

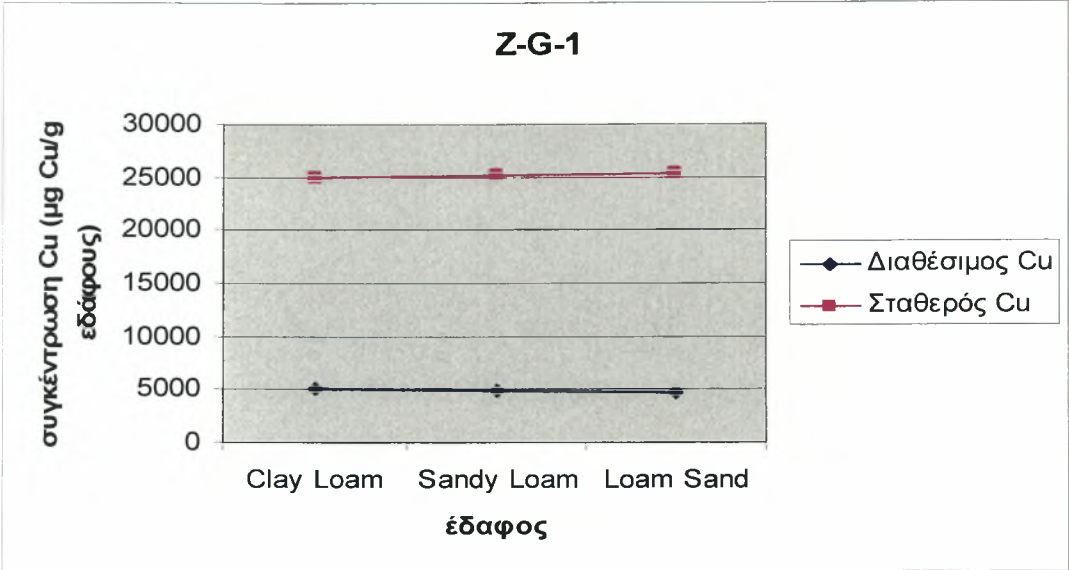
### 11.6.1 Συγκέντρωση διαθέσιμου χαλκού στο έδαφος

Από τα παρακάτω Διαγράμματα (Διαγράμματα 13, 14, 15, 16, 17, 18 και 19) και από τον Πίνακα 10 του παραρτήματος, φαίνονται οι ποσότητες του διαθέσιμου εδαφικού χαλκού και του σταθερού εδαφικού χαλκού ανά επέμβαση και στους τρεις τύπους εδαφών CL με  $pH=8,0$  , SL με  $pH=8,0$  και LS με  $pH=8,8$ .

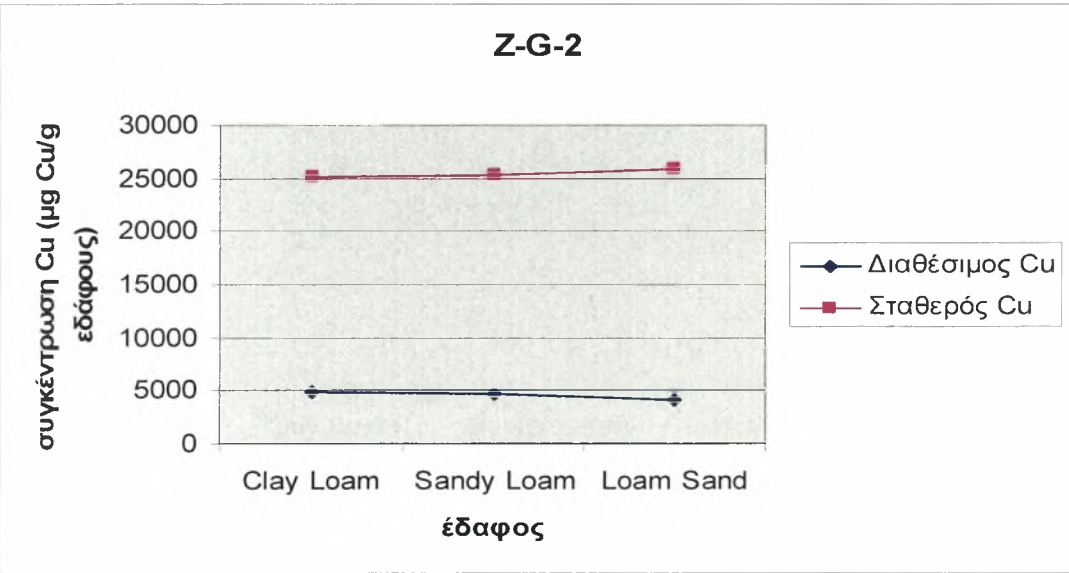
Με την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος αυξάνεται και η ποσότητα του διαθέσιμου εδαφικού χαλκού. Στο μαρούλι με την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος αυξήθηκε και η συγκέντρωση του χαλκού στο φυτό.

Ακόμα, από τον Πίνακα 10 του παραρτήματος, και για τους τρεις τύπους εδαφών CL με  $pH=8,0$  , SL με  $pH=8,0$  και LS με  $pH=8,8$  , παρατηρούμε τόσο σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg Cu/kg εδάφους όσο και σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg Cu/kg εδάφους ότι οι ποσότητες του διαθέσιμου εδαφικού χαλκού μειώνονται με την αύξηση της τιμής του  $pH$ .

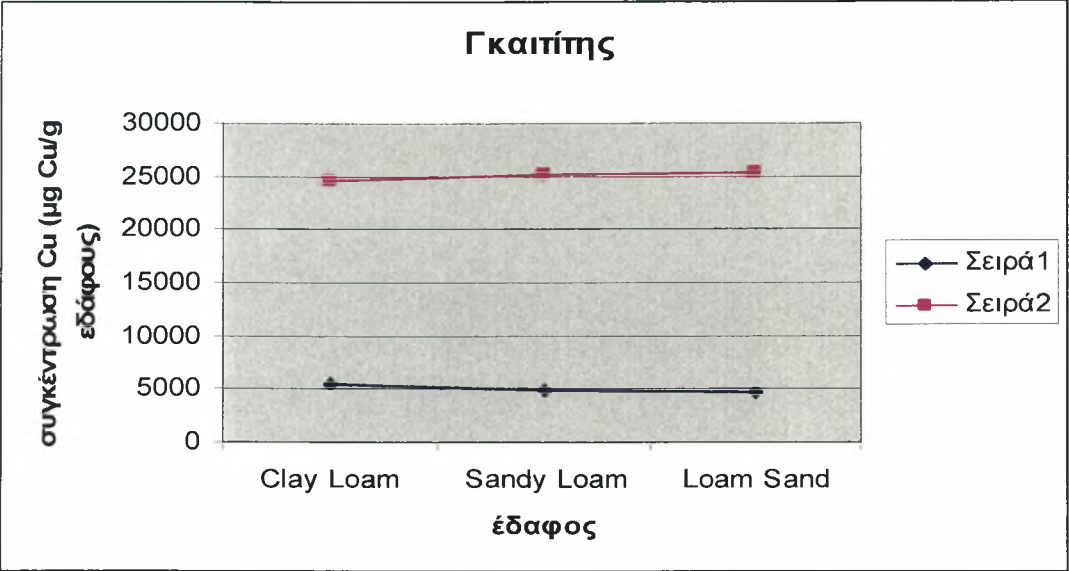
Στο αλκαλικό έδαφος η συγκέντρωση του διαθέσιμου χαλκού αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας χαλκού στο έδαφος. Βέβαια οι διαθέσιμες για τα φυτά ποσότητες είναι σε χαμηλότερα επίπεδα ανά επέμβαση, σε σχέση με τα χαμηλότερου  $pH$  εδάφη, λόγω της αυξημένης τιμής του εδαφικού  $pH$  και της δέσμευσης των ιόντων Cu από τα εδαφικά κολλοειδή. Τέλος, στα φυτά μάρτυρες σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά παρατηρήθηκε μία αύξηση της ποσότητας του διαθέσιμου χαλκού και στις δύο συγκεντρώσεις χαλκού που εφαρμόσαμε λόγω της μη χρησιμοποίησης των εδαφοβελτιωτικών.



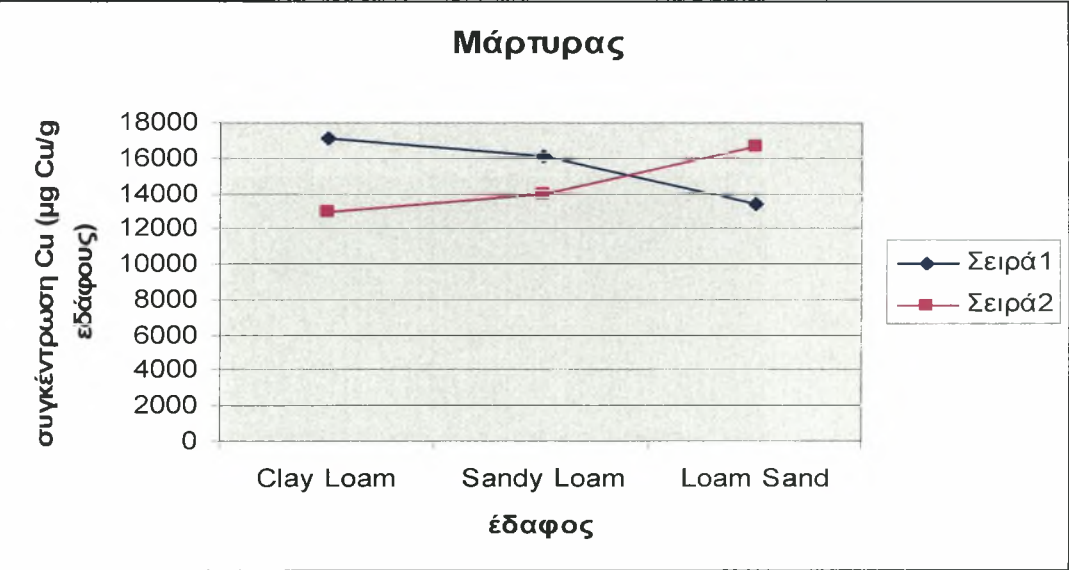
Διάγραμμα 13. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με  $\text{pH} = 8,0$  , SL με  $\text{pH} = 8,0$  , LS με  $\text{pH} = 8,8$ ) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 1 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1 και 30 mg Cu.



Διάγραμμα 14. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με  $\text{pH} = 8,0$  , SL με  $\text{pH} = 8,0$  , LS με  $\text{pH} = 8,8$ ) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 1 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-2 και 30 mg Cu.

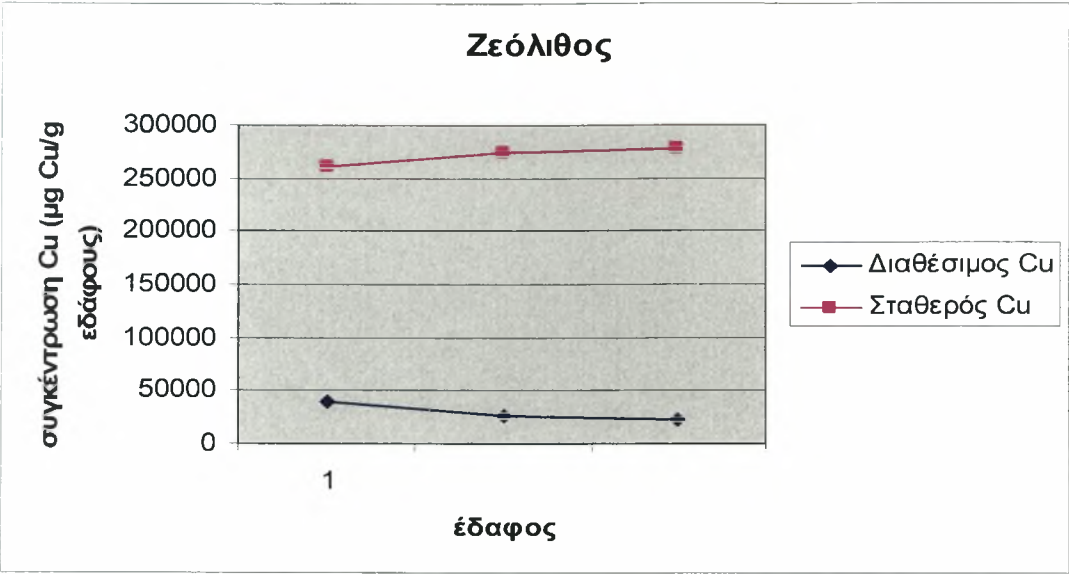


Διάγραμμα 15. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με pH = 8,0 , SL με pH = 8,0 , LS με pH = 8,8) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 1 g εδαφοβελτιωτικού γκαϊπίτη και 30 mg Cu.

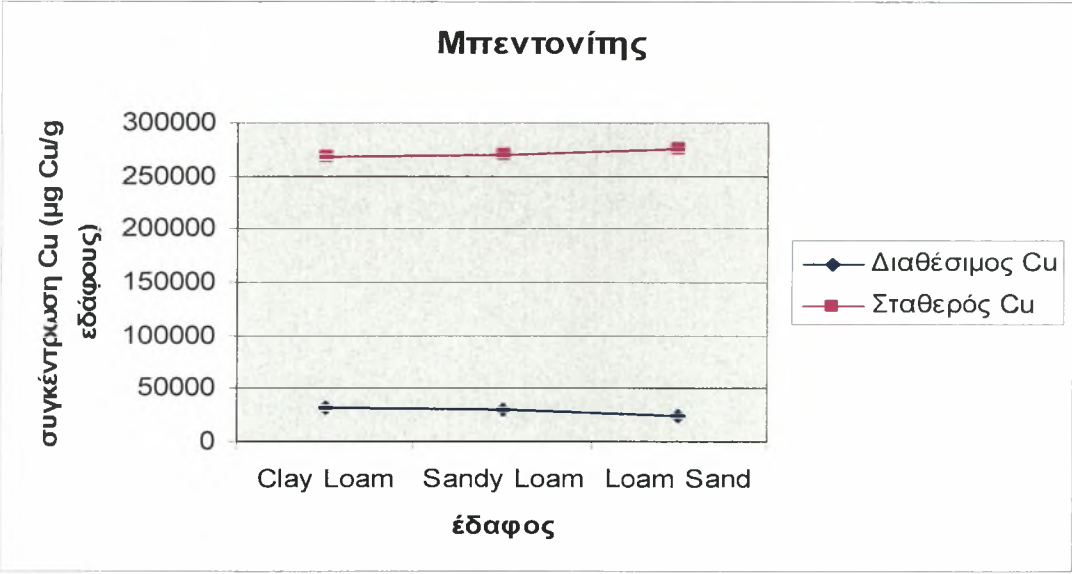


Διάγραμμα 16. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με pH = 8,0 , SL με pH = 8,0 , LS με pH = 8,8) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 30 mg Cu.



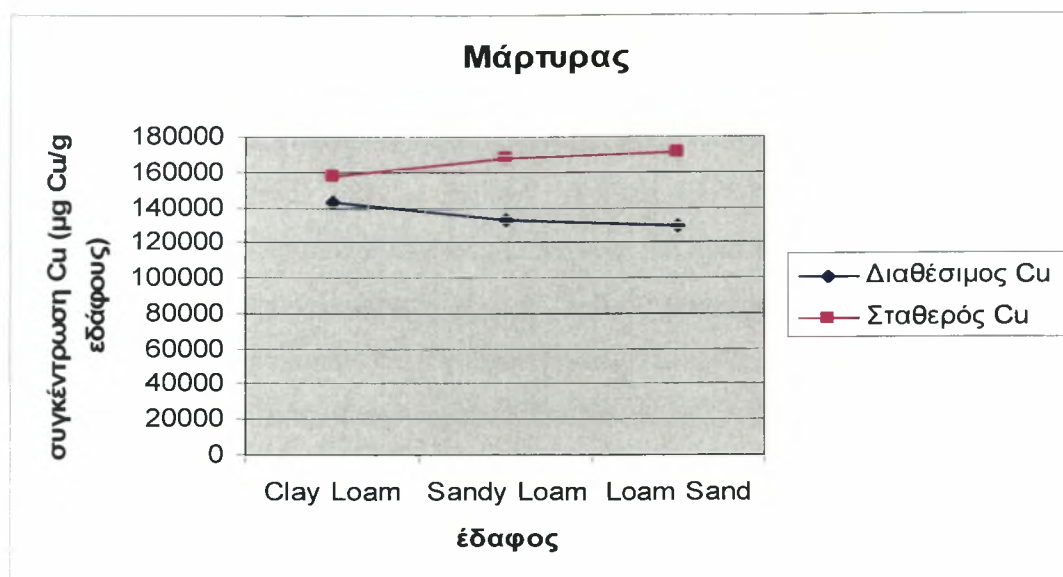


Διάγραμμα 17. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με pH = 8,0 , SL με pH = 8,0 , LS με pH = 8,8) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 10 g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου και 300 mg Cu.



Διάγραμμα 18. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με pH = 8,0 , SL με pH = 8,0 , LS με pH = 8,8) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 10 g εδαφοβελτιωτικού μπεντονίτη και 300 mg Cu.





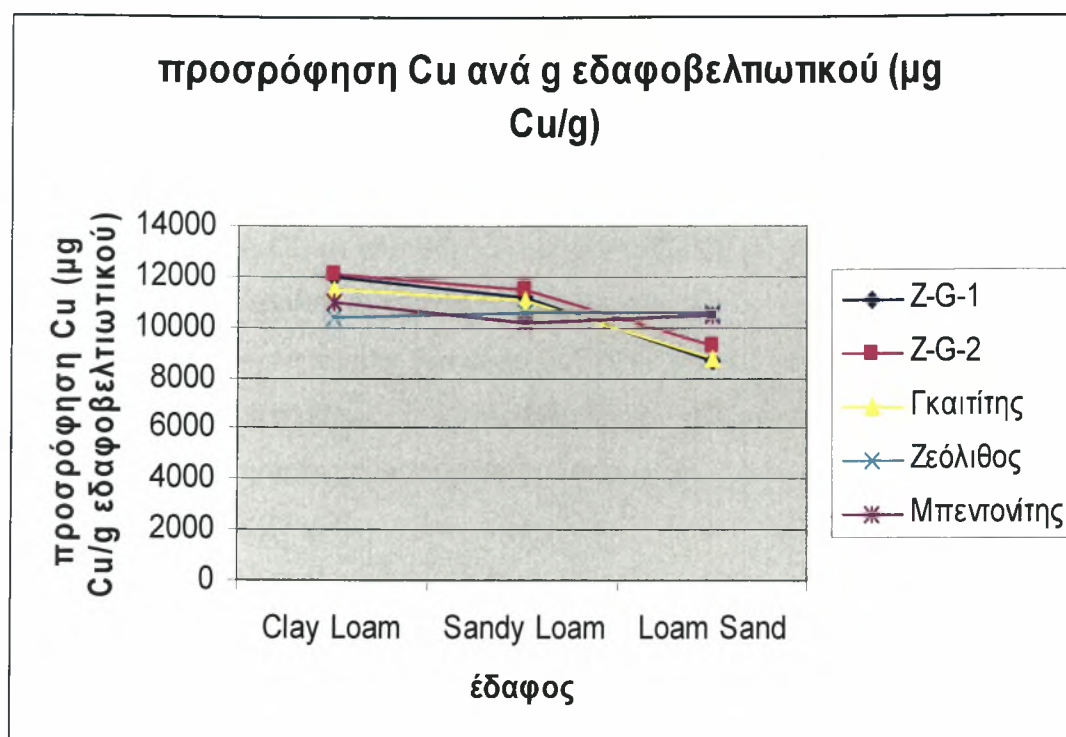
Διάγραμμα 19. Συγκέντρωση του διαθέσιμου και του σταθερού Cu ανά g εδάφους (CL με pH = 8,0 , SL με pH = 8,0 , LS με pH = 8,8) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 300 mg Cu.

### 11.6.2 Διαγράμματα των προσροφήσεων Cu (μg) ανά g εδαφοβελτιωτικού

Όσον αφορά την προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού σε έδαφος (CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8) σε συνάρτηση με την ποσότητα του συγκεκριμένου εδάφους (1 kg) και του φυτού του μαρουλιού μετά την προσθήκη 1 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1, Z-G-2, γκαιτίτη και 30 mg Cu από το Διάγραμμα 20 παρατηρούμε ότι τα εδαφοβελτιωτικά αυτά παρουσιάζουν σχεδόν τις ίδιες τιμές προσρόφησης. Συγκεκριμένα, στο έδαφος CL παρουσιάζονται οι μέγιστες τιμές προσρόφησης χαλκού με τα εδάφη SL και LS να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης.

Όσον αφορά την προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου από το παρακάτω Διάγραμμα (Διάγραμμα 20), παρατηρούμε ότι το εδαφοβελτιωτικό αυτό παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού στο έδαφος SL. Οι αμέσως μικρότερες τιμές προσρόφησης εμφανίζονται στα εδάφη LS και CL, αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 20, παρατηρούμε ότι το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτης παρουσιάζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού στο έδαφος CL. Οι αμέσως μικρότερες τιμές προσρόφησης εμφανίζονται στα εδάφη LS και SL, αντίστοιχα.



Διάγραμμα 20. Προσρόφηση ιόντων χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού σε έδαφος (CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8) σε συνάρτηση με την προσθήκη 1 g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1, Z-G-2, γκαιτίτη και 10 g εδαφοβελτιωτικού ζεόλιθου, μπεντονίτη και 30 ή 300 mg Cu, αντίστοιχα.

Τέλος, η συμπεριφορά της προσρόφησης του χαλκού από τα εδάφη είναι η ακόλουθη:

1. Στο έδαφος CL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση, με το Z-G-1, το γκαιτίτη, το μπεντονίτη και το ζεόλιθο να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού.
2. Στο έδαφος SL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση, το Z-G-1, το γκαιτίτη, το ζεόλιθο και το μπεντονίτη να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού.
3. Στο έδαφος LS το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση με το μπεντονίτη, το Z-G-2, το γκαιτίτη και το Z-G-1 να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού.

## 12. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα διατριβή, από τη μελέτη της προσρόφησης του Cu από τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2, ζεόλιθο, γκαιτίτη και μπεντονίτη σε τρία διαφορετικά εδάφη CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 , LS με pH=8,8 στα πειραματικά μας δεδομένα προέκυψαν τα κάτωθι συμπεράσματα:

- Και στους τρεις τύπους των εδαφών CL, SL και LS από τα Διαγράμματα 1, 2, 3 και 4 παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του χαλκού ανά g εδάφους μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 g σε 4 g, από 4 g σε 10 g και από 10 g σε 20 g.
- Η μόνη διαφορά ως προς την προσρόφηση του χαλκού στα τρία εδάφη παρατηρείται στο έδαφος CL αφού χρησιμοποιώντας το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος είναι το μοναδικό έδαφος όπου με την αύξηση της ποσότητας του εδάφους από 2 σε 4 g παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης του χαλκού.
- Η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό Z-G-1 εμφανίζεται στο έδαφος LS με τα εδάφη SL και CL να ακολουθούν.
- Η μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζεται στο έδαφος LS με τα εδάφη SL και CL να ακολουθούν.
- Η μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο εμφανίζεται στα εδάφη SL με τα εδάφη LS και CL να ακολουθούν.
- Η μεγαλύτερη προσρόφηση ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό γκαιτίτη εμφανίζεται στο έδαφος SL με τα εδάφη LS και CL να ακολουθούν.
- Η μεγαλύτερη προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτη εμφανίζεται στο έδαφος SL με το έδαφος LS να ακολουθεί εμφανίζοντας ελάχιστα μικρότερη τιμή προσρόφησης από αυτή του εδάφους SL. Τέλος, το έδαφος CL εμφανίζει τη μικρότερη προσρόφηση ιόντων χαλκού σε σχέση με τα άλλα δύο εδάφη.

Από τη μελέτη τόσο των ποσοτήτων του χαλκού που μετρήθηκαν στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού όσο και των ποσοτήτων του διαθέσιμου χαλκού στις τρεις κατηγορίες εδαφών CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 , στα πειραματικά μας δεδομένα προέκυψαν τα κάτωθι συμπεράσματα:

- Με την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος αυξήθηκε και η συγκέντρωσή του χαλκού στα φυτά του μαρουλιού.

- Μοναδική εξαίρεση αποτέλεσαν τα φυτά του μαρουλιού που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος LS και χρησιμοποιήθηκαν τα εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθος και μπεντονίτης. Εκεί παρατηρήθηκαν ελάχιστα μικρότερες τιμές στις συγκεντρώσεις του χαλκού στα φυτά σε σχέση με αυτές του αντίστοιχου εδάφους όπου χρησιμοποιήθηκαν τα εδαφοβελτιωτικά γκαιτίτης, Z-G-1 και Z-G-2.
- Στα φυτά μάρτυρες σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά τόσο στη συγκέντρωση των 30 mg Cu/kg εδάφους όσο και στη συγκέντρωση των 300 mg Cu/kg εδάφους παρατηρήθηκε μία αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο φυτό λόγω της μη χρησιμοποίησης των εδαφοβελτιωτικών στα φυτά μάρτυρες.
- Με την αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού στο έδαφος αυξάνεται και η ποσότητα του διαθέσιμου εδαφικού χαλκού.
- Σε συγκέντρωση χαλκού 30 mg Cu/kg εδάφους όσο και σε συγκέντρωση χαλκού 300 mg Cu/kg εδάφους οι ποσότητες του διαθέσιμου εδαφικού χαλκού μειώνονται με την αύξηση της τιμής του pH.
- Στο αλκαλικό έδαφος η συγκέντρωση του διαθέσιμου χαλκού αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του χαλκού στο έδαφος.
- Στα φυτά μάρτυρες σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτά παρατηρήθηκε μία αύξηση της ποσότητας του διαθέσιμου χαλκού και στις δύο συγκεντρώσεις χαλκού που εφαρμόσαμε λόγω της μη χρησιμοποίησης των εδαφοβελτιωτικών.

Επίσης, από τη μελέτη των ποσοτήτων του χαλκού που μετρήθηκαν στο φυτικό τμήμα του μαρουλιού και στις τρεις κατηγορίες εδαφών CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 , στα πειραματικά μας δεδομένα προέκυψε ότι η συμπεριφορά της προσρόφησης του χαλκού από τα φυτά είναι η ακόλουθη:

1. Στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος CL που περιείχε 30 mg Cu/kg εδάφους και εδαφοβελτιωτικό, μικρότερη προσρόφηση Cu παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 (11% του προστιθεμένου Cu ) ακολουθούν τα φυτά με το εδαφοβελτιωτικά Z-G-1 (13%), γκαιτίτη (18%), μπεντονίτη και ζεόλιθο (23%).
2. Στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος SL που περιείχε 30 mg Cu/kg εδάφους και εδαφοβελτιωτικό, η μικρότερη προσρόφηση Cu παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 (13% του προστιθεμένου Cu ) ακολουθούν

τα φυτά με το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο (22%), Z-G-1 και μπεντονίτη (23%) και γκαιτίτη (29%).

3. Στα φυτά που καλλιεργήθηκαν στο έδαφος LS που περιείχε 30 mg Cu/kg εδάφους και εδαφοβελτιωτικό, η μικρότερη προσρόφηση Cu παρατηρείται στο φυτό με το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο (8% του προστιθέμενου Cu) ακολουθούν τα φυτά με τα εδαφοβελτιωτικά μπεντονίτη (9%), Z-G-2 (14%), Z-G-1 και γκαιτίτη (20%).

Από τη μελέτη των ποσοτήτων του χαλκού που προσροφήθηκαν ανά g εδαφοβελτιωτικού Z-G-1, Z-G-2, ζεόλιθο, γκαιτίτη και μπεντονίτη σε τρία διαφορετικά εδάφη CL με pH=8,0 , SL με pH=8,0 και LS με pH=8,8 , στα πειραματικά μας δεδομένα προέκυψε ότι η συμπεριφορά της προσρόφησης του χαλκού από τα εδάφη είναι η ακόλουθη:

1. Στο έδαφος CL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-1 εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση, με το Z-G-2, το γκαιτίτη, το μπεντονίτη και το ζεόλιθο να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού.
2. Στο έδαφος SL το εδαφοβελτιωτικό Z-G-2 εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση, το Z-G-1, το γκαιτίτη, το ζεόλιθο και το μπεντονίτη να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού.
3. Στο έδαφος LS το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθος εμφανίζει τη μεγαλύτερη προσρόφηση με το μπεντονίτη, το Z-G-2, το γκαιτίτη και το Z-G-1 να ακολουθούν εμφανίζοντας μικρότερες τιμές προσρόφησης του χαλκού.

Από τα παραπάνω αποτελέσματα προκύπτει ότι τα εδαφοβελτιωτικά Z-G-1, Z-G-2, γκαιτίτης, ζεόλιθος και μπεντονίτης έχουν την ικανότητα να προσλαμβάνουν σχετικά υψηλές ποσότητες χαλκού και χρήζουν περισσότερης μελέτης ως τυχόν προσροφητικά εδαφών επιβαρυνμένων με χαλκό.



### 13. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 1. Προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο-γκαιίτη κίτρινο

Α/Α πείραμα	Έδαφος	Ποσότητα εδάφους (g)	Εδαφο- βελτιωτικό	Ποσότητα εδαφοβελτιωτικού (g)	Αρχική ποσότητα Cu (Co)	μg Cu ανά 0,2 g εδαφοβελ- τιωτικού που προσροφή- θηκαν (C)	μg Cu ανά g εδάφους που προσρο- φήθηκαν (X <sub>1</sub> )	μg Cu ανά g εδαφοβελτιωτικό που προσροφή- θηκαν (X <sub>2</sub> )
1	CL	2	Z-G-1	0,201	6000	4249	2125	21139
2		4	Z-G-1	0,2051	6000	5990	1497	29203
3		10	Z-G-1	0,2015	6000	5990	599	29729
4		20	Z-G-1	0,2027	6000	5991	300	29556
5	SL	2	Z-G-1	0,203	6000	5929	2964	29206
6		4	Z-G-1	0,203	6000	5989	1497	29504
7		10	Z-G-1	0,2095	6000	5992	599	28603
8		20	Z-G-1	0,2039	6000	5992	300	29387
9	LS	2	Z-G-1	0,2073	6000	5857	2928	28252
10		4	Z-G-1	0,2001	6000	5973	1493	29852
11		10	Z-G-1	0,201	6000	5984	598	29769
12		20	Z-G-1	0,2017	6000	5995	300	29723

Πίνακας 2. Προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο-γκαιίτη κόκκινο

Α/Α πείραμα	Έδαφος	Ποσότητα εδάφους (g)	Εδαφο- βελτιωτικό	Ποσότητα εδαφοβελτιωτικού (g)	Αρχική ποσότητα Cu (Co)	μg Cu ανά 0,2 g εδαφοβελ- τιωτικού που προσροφή- θηκαν (C)	μg Cu ανά g εδάφους που προσρο- φήθηκαν (X <sub>1</sub> )	μg Cu ανά g εδαφοβελτιωτικού που προσροφή- θηκαν (X <sub>2</sub> )
1	CL	2	Z-G-2	0,2059	6000	5985	2992	29066
2		4	Z-G-2	0,1996	6000	5990	1497	30008
3		10	Z-G-2	0,2011	6000	5099	510	25354
4		20	Z-G-2	0,2021	6000	5750	288	28449
5	SL	2	Z-G-2	0,2086	6000	5959	2980	28568
6		4	Z-G-2	0,2079	6000	5988	1497	28804
7		10	Z-G-2	0,2054	6000	5675	568	27630
8		20	Z-G-2	0,2054	6000	5991	300	29165
9	LS	2	Z-G-2	0,2039	6000	5854	2927	28711
10		4	Z-G-2	0,2056	6000	5938	1485	28883
11		10	Z-G-2	0,1998	6000	5991	599	29985
12		20	Z-G-2	0,2055	6000	5993	300	29161



Πίνακας 3. Προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό ζεόλιθο

Α/Α είγμα	Έδαφος	Ποσότητα εδάφους (g)	Εδαφο- βελτιωτικό	Ποσότητα εδαφοβελτιωτικού (g)	Αρχική ποσότητα Cu μg (Co)	μg Cu ανά 0,2 g εδαφοβελ- τιωτικού που προσροφή- θηκαν (C)	μg Cu ανά g εδάφους που προσρο- φήθηκαν (X <sub>1</sub> )	μg Cu ανά g εδαφοβελτιωτικό που προσροφή- θηκαν (X <sub>2</sub> )
1	CL	2	Z	0,2027	6000	2436	1218	12019
2		4	Z	0,2065	6000	5991	1498	29012
3		10	Z	0,2014	6000	5991	599	29748
4		20	Z	0,2073	6000	5992	300	28904
5	SL	2	Z	0,2006	6000	5805	2903	28938
6		4	Z	0,2007	6000	5985	1496	29821
7		10	Z	0,2026	6000	5991	599	29573
8		20	Z	0,2062	6000	5991	300	29055
9	LS	2	Z	0,2045	6000	3765	1883	18410
10		4	Z	0,2006	6000	5912	1478	29472
11		10	Z	0,2062	6000	5987	599	29032
12		20	Z	0,2027	6000	5987	299	29534

Πίνακας 4. Προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό γκαιτίτη

Α/Α είγμα	Έδαφος	Ποσότητα εδάφους (g)	Εδαφο- βελτιωτικό	Ποσότητα εδαφοβελτιωτικού (g)	Αρχική ποσότητα Cu (Co)	μg Cu ανά 0,2 g εδαφοβελ- τιωτικού που προσροφή- θηκαν (C)	μg Cu ανά g εδάφους που προσρο- φήθηκαν (X <sub>1</sub> )	μg Cu ανά g εδαφοβελτιω- τικού που προσροφή- θηκαν (X <sub>2</sub> )
1	CL	2	G	0,2062	6000	5953	2977	28870
2		4	G	0,2033	6000	5991	1498	29470
3		10	G	0,2076	6000	4020	401	19363
4		20	G	0,2083	6000	5991	300	28762
5	SL	2	G	0,2028	6000	5967	2984	29424
6		4	G	0,2091	6000	5984	1496	28616
7		10	G	0,2033	6000	5994	599	29483
8		20	G	0,2055	6000	5987	299	29134
9	LS	2	G	0,2084	6000	5253	2627	25208
10		4	G	0,2022	6000	5914	1479	29250
11		10	G	0,2011	6000	5983	598	29749
12		20	G	0,2036	6000	5982	299	29382

Πίνακας 5. Προσρόφηση των ιόντων χαλκού από το εδαφοβελτιωτικό μπεντονίτη

Α/Α πείραμα	Έδαφος	Ποσότητα εδάφους (g)	Εδαφο- βελτιωτικό	Ποσότητα εδαφοβελ- τιωτικού (g)	Αρχική ποσότητα Cu (Co)	μg Cu ανά 0,2 g εδαφοβελ- τιωτικού που προσροφή- θηκαν (C)	μg Cu ανά g εδάφους που προσρο- φήθη- καν (X <sub>1</sub> )	μg Cu ανά εδαφοβελτιω- τικό που προσρο- ήθηκαν (X <sub>2</sub> )
1	CL	2	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,1999	6000	3694	1847	18481
2		4	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2029	6000	5992	1498	29531
3		10	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2016	6000	4628	463	22954
4		20	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,1996	6000	5991	300	30015
5	SL	2	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2024	6000	5953	2977	29414
6		4	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2059	6000	5986	1496	29071
7		10	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,1992	6000	5990	599	30069
8		20	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2052	6000	5993	300	29204
9	LS	2	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2009	6000	5997	2998	29848
10		4	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,203	6000	4792	1198	23608
11		10	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,20236	6000	5991	599	29607
12		20	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,2003	6000	5991	300	29910

Πίνακας 6. Μέσοι όροι των προσροφήσεων των ιόντων χαλκού από τα εδαφοβελτιωτικά ζεόλιθο-γκαιτίτη-1, ζεόλιθο-γκαιτίτη-2, ζεόλιθο, γκαίτιτη και μπεντονίτη

Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Μ.Ο των $\mu\text{g Cu}$ ανά g εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
CL	Z-G-1	27407
SL		29175
LS		29399
CL	Z-G-2	28219
SL		28542
LS		29185
CL	Z	24921
SL		29347
LS		26545
CL	G	26616
SL		29164
LS		28397
CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	25245
SL		29440
LS		28243

Πίνακας 7. Χλωρό βάρος (g) των φυτών του μαρουλιού ανά συγκέντρωση Cu και στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A ΔΕΙΓΜΑ	Μεταχείριση mg Cu/kg εδάφους	Έδαφος  1 kg	Εδαφοβελτιωτικό  1 g για Z-G-1, Z-G-2 και G 10 g για Z και Μπεντονίτη	Είδος  Μαρούλι
1	30	CL	Z-G-1	0,554
2		SL		0,327
3		LS		0,755
4		CL	Z-G-2	0,715
5		SL		0,521
6		LS		1,916
7		CL	G	0,421
8		SL		0,323
9		LS		0,782
10		CL	-	0,394
11		SL		0,604
12		LS		0,608
13	300	CL	Z	0,377
14		SL		1,353
15		LS		0,814
16		CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	1,723
17		SL		0,954
18		LS		3,271
19		CL	-	0,292
20		SL		0,521
21		LS		0,862

Πίνακας 8. Ξηρό βάρος (g) των φυτών του μαρουλιού ανά συγκέντρωση Cu και στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A ΔΕΙΓΜΑ	Μεταχείριση mg Cu/kg εδάφους	Έδαφος 1 kg	Εδαφοβελτιωτικό 1 g για Z-G-1, Z-G-2 και G 10 g για Z και Μπεντονίτη	Είδος Μαρούλι
1	30	CL	Z-G-1	0,127
2		SL		0,08
3		LS		0,188
4		CL	Z-G-2	0,147
5		SL		0,11
6		LS		0,475
7		CL	G	0,085
8		SL		0,061
9		LS		0,187
10		CL	-	0,081
11		SL		0,126
12		LS		0,144
13	300	CL	Z	0,085
14		SL		0,221
15		LS		0,228
16		CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	0,204
17		SL		0,161
18		LS		0,752
19		CL	-	0,061
20		SL		0,127
21		LS		0,203

Πίνακας 9. Ύψος των φυτών του μαρουλιού ανά συγκέντρωση Cu και στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A ΔΕΙΓΜΑ	Μεταχείριση mg Cu/kg εδάφους	Έδαφος  1 kg	Εδαφοβελτιωτικό  1 g για Z-G-1, Z-G-2 και G 10 g για Z και Μπεντονίτη	Είδος  Μαρούλι
1	30	CL	Z-G-1	15
2		SL		17
3		LS		20
4		CL	Z-G-2	14
5		SL		18
6		LS		21
7		CL	G	11
8		SL		13
9		LS		19
10		CL	-	12
11		SL		13
12		LS		19
13	300	CL	Z	11
14		SL		13
15		LS		16
16		CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	21
17		SL		27
18		LS		56
19		CL	-	11
20		SL		12
21		LS		14



Πίνακας 10. Διαθέσιμος και σταθερός χαλκός των φυτών του μαρουλιού ανά συγκέντρωση Cu και στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A	Μεταχείριση	Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Αποτελέσματα αποκατάστασης	
ΔΕΙΓΜΑ	mg Cu/kg εδάφους	1 kg	1 g για Z-G-1, Z-G-2 και G 10 g για Z και Μπεντονίτη	Διαθέσιμος Cu	Σταθερός Cu
1	30	CL	Z-G-1	5070	24930
2		SL		4854	25146
3		LS		4673	25327
4		CL	Z-G-2	4945	25055
5		SL		4596	25404
6		LS		4125	25876
7		CL	G	5530	24470
8		SL		4967	25033
9		LS		4654	25346
10		CL	-	17047	12953
11		SL		16075	13925
12		LS		13373	16628
13	300	CL	Z	38648	261352
14		SL		26592	273408
15		LS		23377	276623
16		CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	32644	267356
17		SL		30779	269221
18		LS		24146	275854
19		CL	-	142647	157353
20		SL		132578	167422
21		LS		128910	171090

Πίνακας 11. Αποτελέσματα της προσρόφησης του χαλκού ανά g εδαφοβελτιωτικού του πειράματος αποκατάστασης ανά συγκέντρωση Cu και στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A	Μεταχείριση	Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Αποτελέσματα αποκατάστασης
ΔΕΙΓΜΑ	mg Cu/kg εδάφους	1 kg	1 g για Z-G-1, Z-G-2 και G 10 g για Z και Μπεντονίτη	μg Cu/g εδαφοβελτιωτικού που προσροφήθηκαν
1	30	CL	Z-G-1	11977
2		SL		11221
3		LS		8699
4		CL	Z-G-2	12102
5		SL		11479
6		LS		9248
7		CL	G	11517
8		SL		11108
9		LS		8718
10		CL	-	-
11		SL		-
12		LS		-
13	300	CL	Z	10400
14		SL		10599
15		LS		10553
16		CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	11000
17		SL		10180
18		LS		10476
19		CL	-	-
20		SL		-
21		LS		-

Πίνακας 12. Συγκέντρωση του χαλκού στα φυτά του μαρουλιού ανά συγκέντρωση Cu και στους τρεις τύπους των εδαφών

A/A	Μεταχείριση	Έδαφος	Εδαφοβελτιωτικό	Αποτελέσματα αποκατάστασης	
ΔΕΙΓΜΑ	mg Cu/kg εδάφους	1 kg	1 g για Z-G-1, Z-G-2 και G 10 g για Z και Μπεντονίτη	Συγκέντρω- ση Cu στα φυτά (μg Cu/φυτό)	% συγké- ντρωση Cu στα φυτά σε συνάρτηση με τα φυτά μάρτυρες (μg Cu/φυτό)
1	30	CL	Z-G-1	46,1	13%
2		SL		36,4	23%
3		LS		25,1	20%
4		CL	Z-G-2	37,5	11%
5		SL		19,4	13%
6		LS		17,8	14%
7		CL	G	63,3	18%
8		SL		45,6	29%
9		LS		25,1	20%
10		CL	-	342,2	-
11		SL		154,9	-
12		LS		127,5	-
13	300	CL	Z	89,9	23%
14		SL		52,4	22%
15		LS		19,6	8%
16		CL	ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ	88,3	23%
17		SL		56,2	23%
18		LS		21,2	9%
19		CL	-	387,2	-
20		SL		241,1	-
21		LS		233,3	-

#### 14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κοσιάρης Γ., 1991. Τα ορυκτά των φυσικών ζεόλιθων και προστασία του περιβάλλοντος. Ξάνθη Ι.Γ.Μ.Ε. 5p..
2. Μήτσιος, Ι., 2004. Γονιμότητα εδαφών. Θρεπτικά στοιχεία φυτών (μακροθρεπτικά, μικροθρεπτικά) και βαρέα μέταλλα. Μέθοδοι και Εφαρμογές. Εκδόσεις Zymel, Αθήνα.
3. Πυριανιάν, Ν., 2006. Φυσιολογία – αποτελεσματικότητα φυτοαποκατάστασης ζιζανίων και καλλιεργούμενων ειδών σε διάφορα επίπεδα χαλκού. Μεταπτυχιακή Διατριβή. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος. Βόλος.
4. Χατζηστάθης, Χ., Αλιφραγκής, Δ., 2004. Επίδραση της ασβέστωσης των εδαφών στη μείωση της τοξικότητας Cu, Mn σε φυτείες λεύκης, ακακίας. Καρυδιάς και ευκαλύπτου. 10<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, Βόλος.
5. Barcan, V., 2002. Leaching of nickel and copper from soil contaminated by metallurgical dust. Environmental International 28: 63-68.
6. Bhogal, A., Nicholson, F.A., Chambers, B.J., Shepherd, M.A., 2003. Effects past sewage sludge additions on heavy metal availability in light textured soils: Implications for crop yields and metal uptake. Environmental pollution 12: 413-423.
7. Brun, L.A., Mailet, J., Hinsinger, P., Pepin, M., 2001. Evaluation of copper availability to plants in copper contaminated vineyard soils. Environmental pollution 111: 293-302.
8. California Earth Minerals Corp., 2003. California Earth Minerals, [www.calearthminerals.com](http://www.calearthminerals.com), 4p..
9. Deluisa, A., Giandon, P., Aichner, M., Bortolami, P., Bruna, L., Lupetti, A., Nardelli, F., Stringari, G., 1996. Copper pollution in Italian vineyard soils. Communications in Soil Science and Plant Analysis 27: 1537-1548.
10. Dyer A., 1984. Uses of natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241-245.
11. Gottardi G., 1985. Natural zeolites. Chemistry and Industry, 7: 241-245.
12. Herries - Rees K., 1992. Minerals in detergents. Forever blowing bubbles. Ind. Miner., 11, 37-49.

13. Kuzvart M., 1984. Industrial Minerals and Rocks. Developments in Economic Geology. Elsevier. Amsterdam, 454 p.
14. Kunito, T., Saeki, K., Goto, S., Hayashi, H., Oyaizu, H., Matsumoto, S., 2001. Copper and Zinc fractions affecting microorganisms in long-term sludge-amended soils. *Bioresource Technology* 79: 135-146.
15. Merry, R.H., Tiller, K.G., Alston, A.M., 1983. Accumulation of copper, lead and arsenic in some Australian orchard soils. *Aust. J. Soil Res.* 21 : 549-561.
16. Mitchell and Soga, 2005. *Fundamentals of Soil Behavior*. 3<sup>rd</sup> Ed..
17. McGrath, S.P., Chaudri, A.M., Giller, K.E., 1995. Long-term effects of metals in sewage sludge on soils, microorganisms and plants. *Journal of Industrial Microbiology* 14: 94-243.
18. Willis M., 2002. From the horse's mouth. *Ind. Miner.*, 11, 34-39.
19. <http://www.isocon.gr/showprod.php?id=45>.
20. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>.
21. <http://kekbio.spaces.live.com/blog/cns!1441173D2FA44B10!325.entry>).
22. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CF%81%CE%BF%CF%8D%CE%BB%CE%B9>.
23. <http://www.tovima.gr/default.asp?pid=2&ct=33&artId=278211&dt=12/07/2009>.
24. <http://www.mindat.org>.

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000104926

